



TITLE:

還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解（第二報）

AUTHOR(S):

李, 泰圭

CITATION:

李, 泰圭. 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解（第二報）. 物理化学の進歩 1931, 5(2-3): 41-109

ISSUE DATE:

1931

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45915>

RIGHT:

還元ニッケルの存在に於ける 一酸化炭素の分解 (第二報)

李 泰 圭

前報¹⁾に於て此の反應即ち、還元ニッケルの存在に於ける CO の分解速度は理論的に誘導されたる次式

$$-\frac{dp}{dt} = S \sum_{i=1}^m \frac{\beta_i k_i p}{1 - b_i^{1/2} p} \dots\dots\dots (1)$$

にてよく表はさるゝ事を見た、此式を誘導するに當りて次の二つの假定を根底に置いて居る。

(1) CO 分子が Ni の活性中心に吸着されて活性化され、之れに吸着した二元氣解分子或は三元氣體分子が衝突した時に反應が起ると考へる。

(2) 活性中心の活性度も種々異つて居て(之れは實驗的にも確められた事である) 今、便宜上 1, 2, …… n 種類の活性中心が存在すると考へる、(此の順序は同時に活性度の順位を示すものとし右に進むに従つて其の活性度は低くなるものと考へる)。

此の二つの假定の下に Langmuir の吸着恒溫式を取り入れて反應速度の式を誘導したのが上の式であつた。此所に於て、

p : CO の壓力

S : 觸媒の全表面積

$\beta_i = \frac{s_i}{S}$; s_i 表面積 (1 なる原子、即ち 1 の活性度を有する活性中心よりなる表面の面積) の全表面積 S に對する部分

1) 堀場 李, 物理化学の進歩, 第四卷, 第二輯, 73頁

(42) (李奉圭) 還元ニツケル存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

m ; m 種の活性中心の中 m 番目のものまで反応を起す事が出来る
と考へる。

又

$$k_1 = S_1 b_1^* = \frac{S_1 b_1}{1 + \frac{1}{2} b_1' p_0} \dots\dots\dots (2)$$

$$b_1'^* = \frac{\frac{1}{2} b_1' - b_1}{1 + \frac{1}{2} b_1' p_0} \dots\dots\dots (3)$$

にして

$b_1 \dots\dots s_1$ 表面に吸着せる (O 分子の平均生命

$b_1' \dots\dots$ " " C 原子 "

$S_1 \dots\dots s_1$ 表面の単位表面に於ける反応速度

である。

(1) 式は $b_1'^* \leq 0$ によつて 次の如く四つの場合が生ずる, 即ち

(i) $b_1'^* > 0$ なる時には

$$-\frac{dp}{dt} = S_1 \frac{\beta_1 k_1 p}{1 - b_1'^* p} \dots\dots\dots (4)$$

又は

$$v = \frac{1}{2b_1'} k_m - \frac{1}{2b_1'^*} S_1 \beta_1 k_1 \dots\dots\dots (4')$$

となつて抑制型反応となり, (此處に於て $v = \frac{p_0 - p}{2t} = \frac{p_0 - p_t}{t} = \frac{x}{t}$,

$k_m = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{2p_t - p_0}$ にして p_0 及 p_t は夫々初壓及 t 時に於ける全壓を示す。)

(ii) $b_1'^* = 0$ なる時には

$$-\frac{dp}{dt} = S_1 \beta_1 k_1 p \dots\dots\dots (5)$$

又は

$$k_m = S_1 \beta_1 k_1 = S_1 \beta_1 \frac{S_1 b_1}{1 + \frac{1}{2} b_1' p_0} \dots\dots\dots (5')$$

—(原 報)—

(李泰圭) 還元ニツケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (43)

となりて一次反応となり,

(iiia) $b_1'^* < 0$ なる時には

$$-\frac{dp}{dt} = S \frac{\beta_1 k_1 p}{1 + |\beta_1'^*| p} \dots\dots\dots (6)$$

又は
$$v = \frac{-1}{2\beta_1'^*} k_m + \frac{1}{2\beta_1'^*} S \beta_1 k_1 \dots\dots\dots (6')$$

となり 分數次反応となり,

(iiib) $b_1'^* < 0$ にして $1 \ll |\beta_1'^*| p$ なる場合には

$$-\frac{dp}{dt} = S \frac{\beta_1 k_1}{\beta_1'^*} \dots\dots\dots (7)$$

又は
$$v = \frac{S \beta_1 k_1}{2 \beta_1'^*} \dots\dots\dots (7')$$

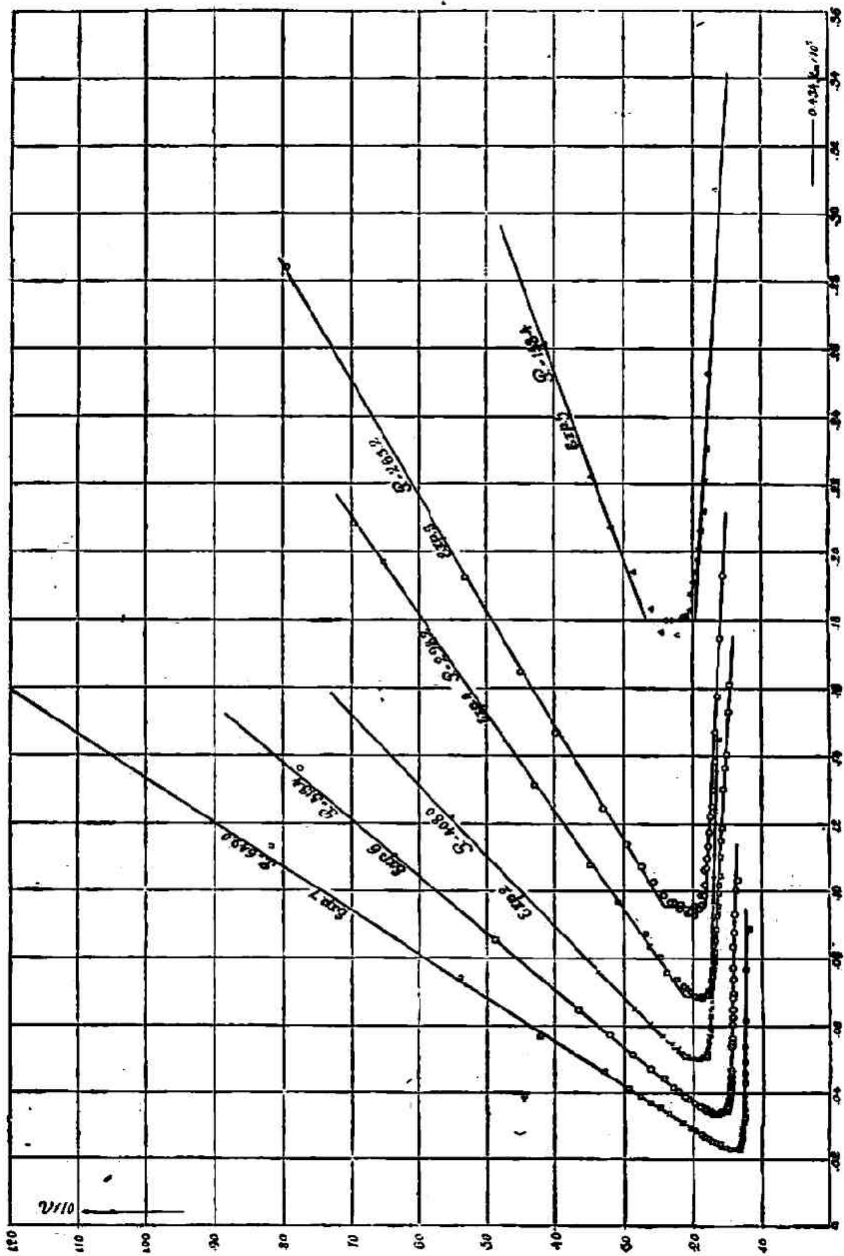
となりて零次反応となる, 然も理論的に (1) 式は反應進行につれて之れ等の場合が (i) (ii) (iiib) 及 (iiia) の順序に階段的に現はれる事を要求するのであるが此事は實驗に依つても確められたる事を報告し, 而して此の事より斯る事實, 即ち單一反應の階段的進行は吾人によつて始めて發見されたるものにして, 此事は Taylor の活性中心説を反應動力學的に證明するものである事を述べたのである。

然らば果して吾人の得た實驗上の諸事實が凡て (1) 式により表現し得られるや否や, 或は又 (1) 式の數學的要求條件を實驗が満足するや否や。本報に於ては第一部 I に於て實驗上の諸事實を列舉し後第二部 II に於て其の理論的考察を行ひ, 吾人の理論に對して其の實驗的確證を與へようと思ふ。

-
- 1) (iiib) 即ち零次反應は實驗條件によりて表はれる場合と然らざる場合とがある, 然しながら, (iiia) 即ち分數次反應に移り變る段階として零次型が現はれる事は次に掲げる諸表により自明である。

(44) (李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

第一 圖 (Cat. V)



I 實驗結果

本實驗に使用したる觸媒の種類及生成條件は次の様である。

| 種類 | 使用した NiO の量 | 還元溫度 | 還元時間 | 眞空に引く時間 |
|------|-------------|-----------|-------|---------|
| IV | 3.74g. | 280° | 48 時間 | 18 時間 |
| VI' | 4.26 | 280° | 24 | 35 |
| VIII | 3.86 | 287° (最高) | 24 | 20 |
| i | 3.56 | 279° | 25 | 24 |

Cat. VI' は前報の Cat. VI を空中(室温)に數日間放置したるものを更に還元して得たるものである。Cat. VIII について注意すべきは其の還元中に、加熱白金アスベストを通過したる電解水素を更に固體炭酸とアルコールの混合物で冷却したる Trap を通して其の含有水分を十分除去するに留意したことである。上記以外の觸媒については前報 79 頁参照。

實驗裝置及測定方法は前報と全く同様にして唯、其實驗條件即ち壓力、溫度、觸媒の活性度並に測定の操作條件等を變へて測定して次の如き結果を得たのである

〔1〕 壓力を變へて測定せる結果

第一乃至第六表は Cat. V に就いて同溫度 (251°C) に於て壓力を變へて測定せるものにして第一圖は此れを $v-km$ に就いて圖示せるものである。

(A) $v-km$ 圖

此の圖より抑制反應、一次反應、分數次反應に就いて次のことが解る。

(a) 抑制反應 圖より見る如く初壓 p_0 を大にすることによつて反應初期に現れる抑制型直線のなす傾角は漸次急峻になることを見る、而して全體の直線は v 軸上の一點 (-0.026) に於て交はる。此の事は前報に掲げた第十三、十四圖に於ても表はれて居る、即ち第十三圖に於ては (-0.0713) に於て第十四圖に於ては (-0.0506) にて一點に會する。

(46) (李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

第 一 表

(Cat. V)

Exp. 2. (251.2°C)

 $p_0 = 204.0 \times 2 = 408.0 \text{ mm.}$

2 月 15 日 (1930).

| 時 間 (秒) | 壓 力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434 km | 時 間 (秒) | 壓 力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434 km |
|------------|--------------|--------------|--------|------------------------|------------|--------------|--------------|--------|-------------------------|
| 0 | 398.4 | | | | 7573 | 279.1 | 127.9 | 0.0174 | 0.0585×10^{-3} |
| 307 | 391.1 | 16.9 | 0.0557 | 0.123×10^{-3} | 7628 | 275.3 | 132.7 | .0174 | .0599 |
| 677 | 385.2 | 22.8 | .0337 | .0761 | 7869 | 270.7 | 137.3 | .0175 | .0593 |
| 959 | 380.7 | 27.3 | .0285 | .0649 | 8090 | 267.2 | 140.8 | .0174 | .0629 |
| 1194 | 376.7 | 31.3 | .0262 | .0606 | 8363 | 262.8 | 145.2 | .0174 | .0646 |
| 1516 | 371.2 | 36.8 | .0243 | .0570 | 8650 | 259.1 | 148.9 | .0172 | .0657 |
| 1758 | 364.5 | 40.5 | .0230 | .0547 | 8875 | 255.5 | 152.5 | .0172 | .0674 |
| 1970 | 364.3 | 43.7 | .0222 | .0532 | 9081 | 252.0 | 156.0 | .0172 | .0692 |
| 2214 | 360.5 | 47.5 | .0215 | .0521 | 9323 | 247.9 | 160.1 | .0172 | .0716 |
| 2421 | 356.9 | 51.1 | .0211 | .0512 | 9597 | 244.0 | 164.0 | .0171 | .0737 |
| 2637 | 353.6 | 54.4 | .0206 | .0511 | 9822 | 240.1 | 167.9 | .0171 | .0766 |
| 2873 | 350.3 | 57.7 | .0201 | .0502 | 10711 | 236.4 | 171.3 | .0170 | .0792 |
| 3069 | 347.1 | 60.9 | .0198 | .0502 | 10332 | 232.5 | 175.5 | .0170 | .0827 |
| 3342 | 342.8 | 65.2 | .0195 | .0501 | 10552 | 228.9 | 179.1 | .0170 | .0866 |
| 3629 | 337.8 | 70.2 | .0193 | .0505 | 10767 | 225.1 | 182.9 | .0170 | .0915 |
| 3878 | 334.5 | 73.5 | .0190 | .0500 | 11015 | 221.5 | 186.5 | .0169 | .0968 |
| 4088 | 331.0 | 77.0 | .0188 | .0503 | 11254 | 218.2 | 190.4 | .0169 | .0104 |
| 4412 | 326.1 | 81.9 | .0186 | .0506 | 11528 | 214.8 | 193.2 | .0168 | .111 |
| 4616 | 322.9 | 85.1 | .0184 | .0507 | 11837 | 211.0 | 197.0 | .0166 | .124 |
| 4841 | 319.4 | 88.6 | .0183 | .0511 | 12252 | 208.5 | 199.5 | .0163 | .135 |
| 5075 | 351.1 | 92.5 | .0181 | .0518 | 12684 | 207.0 | 201.0 | .0159 | .145 |
| 5323 | 311.6 | 96.4 | .0179 | .0522 | | | | | |
| 5564 | 308.3 | 99.7 | .0179 | .0524 | | | | | |
| 5795 | 304.4 | 103.6 | .0178 | .0531 | | | | | |
| 6087 | 299.7 | 108.3 | .0177 | .0540 | | | | | |
| 6373 | 295.1 | 112.9 | .0176 | .0549 | | | | | |
| 6626 | 291.2 | 116.8 | .0176 | .0557 | | | | | |
| 6900 | 286.5 | 121.5 | .0173 | .0570 | | | | | |
| 7238 | 282.9 | 125.1 | .0174 | .0570 | | | | | |

—(原 報)—

(李泰生) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (47)

第 二 表

(Cat. V)

Exp. 3. (251°C)

 $p_0 = 131.6 \times 2 = 263.2 \text{ (mm.)}$

2月16日 (1930)

| 時 間 (秒) | 壓 力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434 km | 時 間 (秒) | 壓 力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434 km |
|------------|--------------|--------------|--------|------------------------|------------|--------------|--------------|--------|-------------------------|
| 0 | 247.0 | | | | 4345 | 182.0 | 81.2 | 0.0187 | 0.0959×10^{-3} |
| 244 | 243.8 | 14.9 | 0.0795 | 0.281×10^{-3} | 4548 | 178.3 | 84.9 | .0187 | .0988 |
| 432 | 240.3 | 22.9 | .0530 | .192 | 4790 | 175.8 | 87.4 | .0183 | .0989 |
| 565 | 237.8 | 25.4 | .0450 | .165 | 5023 | 172.0 | 91.2 | .0182 | .102 |
| 696 | 235.6 | 27.6 | .0397 | .147 | 5200 | 168.4 | 94.8 | .0182 | .106 |
| 968 | 231.3 | 31.9 | .0330 | .125 | 5397 | 166.4 | 96.8 | .0179 | .107 |
| 1210 | 227.4 | 35.8 | .0396 | .114 | 5626 | 163.3 | 99.9 | .0178 | .110 |
| 1421 | 224.2 | 39.0 | .0275 | .107 | 5871 | 160.0 | 103.2 | .0186 | .113 |
| 1676 | 220.1 | 43.1 | .0257 | .103 | 6112 | 156.7 | 106.5 | .0174 | .118 |
| 1924 | 216.6 | 46.6 | .0242 | .0988 | 6339 | 153.7 | 109.5 | .0173 | .122 |
| 2147 | 213.2 | 50.0 | .0233 | .0967 | 6536 | 151.5 | 111.7 | .0170 | .125 |
| 2376 | 209.2 | 54.0 | .0227 | .0966 | 6833 | 148.6 | 114.6 | .0168 | .130 |
| 2606 | 206.3 | 56.9 | .0218 | .0944 | 7087 | 145.3 | 117.9 | .0166 | .139 |
| 2768 | 203.2 | 60.0 | .0217 | .0961 | 7285 | 142.8 | 120.4 | .0165 | .147 |
| 3081 | 199.6 | 63.6 | .0206 | .0931 | 7687 | 139.7 | 123.5 | .0161 | .158 |
| 3316 | 195.9 | 67.3 | .0203 | .0938 | 7952 | 137.0 | 126.2 | .0159 | .174 |
| 3595 | 192.6 | 70.6 | .0196 | .0929 | 8289 | 134.9 | 128.3 | .0155 | .193 |
| 3772 | 189.0 | 74.2 | .0197 | .0956 | | 131.6 | 131.6 | | |
| 4099 | 185.5 | 77.7 | .0190 | .0946 | | | | | |

第 三 表

(Cat. V)

Exp. 4. (251°C)

 $p_0 = 149.1 \times 2 = 298.2 \text{ mm.}$

2月17日 (1930)

| 間 時 (秒) | 壓 力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434 km | 間 時 (秒) | 壓 力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434 km |
|------------|--------------|--------------|--------|------------------------|------------|--------------|--------------|--------|-------------------------|
| 0 | 290.1 | | | | 800 | 276.0 | 22.2 | 0.0278 | 0.0875×10^{-3} |
| 186 | 286.1 | 12.2 | 0.0651 | 0.197×10^{-3} | 950 | 273.3 | 24.9 | .0262 | .0837 |
| 330 | 284.0 | 14.2 | .0480 | .132 | 1176 | 269.0 | 29.2 | .0248 | .0806 |
| 493 | 281.0 | 17.2 | .0349 | .108 | 1363 | 266.6 | 31.6 | .0239 | .0759 |
| 624 | 278.9 | 19.3 | .0309 | .0966 | 1635 | 262.0 | 36.2 | .0221 | .0739 |

—(原 報)—

(48) (李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (47)

| | | | | | | | | | |
|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1820 | 259.5 | 38.7 | .0213 | .0718 | 6102 | 196.2 | 101.1 | .0167 | .0820 |
| 1939 | 257.6 | 40.6 | .0209 | .0712 | 6431 | 191.3 | 100.9 | .0166 | .0852 |
| 2239 | 252.9 | 45.3 | .0202 | .0702 | 6628 | 188.9 | 109.3 | .0165 | .0865 |
| 2423 | 250.5 | 47.7 | .0197 | .0691 | 6791 | 186.4 | 111.8 | .0165 | .0886 |
| 2626 | 247.5 | 50.7 | .0193 | .0687 | 6984 | 183.7 | 114.5 | .0164 | .0927 |
| 2849 | 244.2 | 54.0 | .0190 | .0686 | 7177 | 181.0 | 117.2 | .0163 | .0933 |
| 3084 | 240.9 | 57.3 | .0186 | .0683 | 7374 | 178.5 | 119.7 | .0162 | .0956 |
| 3232 | 237.1 | 61.1 | .0183 | .0687 | 7606 | 175.3 | 122.9 | .0162 | .0993 |
| 3598 | 233.1 | 65.1 | .0181 | .0693 | 7789 | 173.1 | 125.1 | .0161 | .102 |
| 3756 | 232.0 | 66.2 | .0176 | .0679 | 8004 | 170.8 | 127.4 | .0152 | .105 |
| 4023 | 227.0 | 71.2 | .0177 | .0707 | 8255 | 167.4 | 130.8 | .0158 | .110 |
| 4259 | 224.0 | 74.2 | .0174 | .0702 | 8440 | 165.0 | 133.2 | .0158 | .115 |
| 4453 | 220.8 | 77.4 | .0174 | .0714 | 8652 | 163.1 | 135.1 | .0156 | .119 |
| 4637 | 218.0 | 80.2 | .0173 | .0723 | 9012 | 159.1 | 139.1 | .0154 | .120 |
| 4824 | 214.9 | 83.3 | .0173 | .0737 | 9258 | 157.2 | 141.0 | .0152 | .137 |
| 5012 | 212.3 | 85.9 | .0171 | .0744 | 9506 | 155.5 | 142.7 | .0150 | .144 |
| 5187 | 209.7 | 88.5 | .0171 | .0754 | 9808 | 153.8 | 144.4 | .0147 | .153 |
| 5414 | 206.2 | 92.0 | .0170 | .0770 | 10111 | 152.6 | 145.6 | .0144 | .161 |
| 5618 | 203.8 | 94.4 | .0168 | .0770 | | 151.6 | 146.6 | | |
| 5829 | 200.1 | 98.1 | .0168 | .0800 | | | | | |

第 四 表

(Cat. V)

Exp. 5 (251°C)

 $p_0 = 79.2 \times 2 = 158.4 \text{ mm.}$

2 月 17 日 (1930)

| 時 間 (秒) | 壓 力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.343km | 時 間 (秒) | 壓 力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434km |
|------------|--------------|--------------|--------|------------------------|------------|--------------|--------------|--------|------------------------|
| 0 | 147.2 | | | | 1962 | 115.0 | 43.4 | 0.0221 | 0.176×10^{-3} |
| 478 | 138.0 | 19.8 | 0.0414 | 0.261×10^{-2} | 2127 | 112.0 | 46.4 | .0218 | .180 |
| 639 | 136.3 | 22.1 | .0346 | .222 | 2264 | 110.0 | 48.4 | .0213 | .181 |
| 753 | 134.5 | 23.9 | .0317 | .207 | 2422 | 108.0 | 50.4 | .0208 | .181 |
| 995 | 130.0 | 28.4 | .0285 | .194 | 2575 | 106.0 | 52.4 | .0204 | .183 |
| 1259 | 125.8 | 32.6 | .0259 | .183 | 2696 | 103.9 | 54.5 | .0202 | .188 |
| 1431 | 123.5 | 34.9 | .0244 | .176 | 2840 | 101.9 | 56.5 | .0199 | .191 |
| 1656 | 119.1 | 39.3 | .0227 | .180 | 3004 | 99.9 | 58.5 | .0195 | .194 |
| 1779 | 117.1 | 41.3 | .0222 | .180 | 3125 | 98.3 | 60.1 | .0192 | .198 |

—(原 報)—

(李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (49)

| | | | | | | | | | |
|------|------|------|-------|------|------|------|------|-------|------|
| 3285 | 96.5 | 61.9 | .0188 | .201 | 4402 | 83.9 | 74.5 | .0169 | .239 |
| 3422 | 94.8 | 63.6 | .0186 | .206 | 4579 | 82.3 | 76.1 | .0166 | .307 |
| 3595 | 92.8 | 65.5 | .0182 | .212 | 4745 | 80.5 | 77.9 | .0164 | .376 |
| 3725 | 91.1 | 67.3 | .0181 | .221 | 5147 | 79.1 | 79.3 | .0154 | |
| 3876 | 89.3 | 69.1 | .0178 | .231 | | 78.4 | | | |
| 4151 | 86.3 | 72.1 | .0174 | .252 | | | | | |

第 五 表

(Cat.V)

Exp. (251°C)

 $p_0 = 256.7 \times 2 = 513.4 \text{ mm.}$

2 月19日 (1930)

| 時 間 (秒) | 壓 力 (mm.) | α (mm.) | v | 0.434 km | 時 間 (秒) | 壓 力 (mm.) | α (mm.) | v | 0.434 km |
|------------|--------------|-------------------|--------|------------------------|------------|--------------|-------------------|--------|-------------------------|
| 0 | 502.2 | | | | 4644 | 435.8 | 77.6 | 0.0107 | 0.0337×10^{-3} |
| 213 | 496.9 | 16.5 | 0.0775 | 0.136×10^{-3} | 4836 | 433.0 | 80.4 | .0166 | .0338 |
| 400 | 493.9 | 19.5 | .0488 | .855 | 5025 | 430.5 | 82.9 | .0165 | .0337 |
| 610 | 491.1 | 22.3 | .0366 | .0646 | 5243 | 427.4 | 86.0 | .0164 | .0338 |
| 765 | 488.9 | 24.5 | .0320 | .0523 | 5550 | 423.1 | 90.3 | .0163 | .0340 |
| 956 | 485.9 | 27.5 | .0288 | .0515 | 5758 | 420.6 | 92.8 | .0158 | .0338 |
| 1159 | 483.1 | 30.3 | .0262 | .0471 | 5945 | 417.8 | 95.6 | .0161 | .0340 |
| 1355 | 480.9 | 32.5 | .0243 | .0440 | 6139 | 415.1 | 98.3 | .0160 | .0342 |
| 1572 | 477.6 | 35.8 | .0228 | .0415 | 6370 | 412.4 | 101.0 | .0159 | .0341 |
| 1742 | 474.9 | 38.5 | .0221 | .0404 | 6548 | 409.9 | 103.5 | .0158 | .0343 |
| 1922 | 472.7 | 40.7 | .0212 | .0389 | 6746 | 407.2 | 106.2 | .0157 | .0344 |
| 2053 | 470.9 | 42.5 | .0207 | .0382 | 6956 | 404.8 | 108.6 | .0156 | .0343 |
| 2248 | 466.8 | 46.6 | .0199 | .0371 | 7182 | 402.2 | 111.2 | .0155 | .0344 |
| 2548 | 463.3 | 50.1 | .0197 | .0369 | 7336 | 399.7 | 113.2 | .0155 | .0346 |
| 2771 | 460.9 | 52.5 | .0190 | .0358 | 7607 | 396.0 | 117.4 | .0154 | .0350 |
| 3004 | 457.4 | 55.0 | .0186 | .0356 | 7798 | 393.2 | 120.2 | .0154 | .0352 |
| 3184 | 455.0 | 58.4 | .0183 | .0353 | 8037 | 390.9 | 122.6 | .0153 | .0351 |
| 3397 | 451.9 | 61.5 | .0181 | .0350 | 8233 | 388.8 | 124.6 | .0151 | .0351 |
| 3652 | 449.1 | 64.3 | .0176 | .0343 | 8474 | 384.8 | 128.6 | .0152 | .0356 |
| 3829 | 445.8 | 66.6 | .0174 | .0340 | 8679 | 382.3 | 131.1 | .0151 | .0358 |
| 4029 | 443.9 | 69.5 | .0173 | .0340 | 8865 | 380.0 | 133.4 | .0151 | .0359 |
| 4226 | 441.1 | 72.3 | .0171 | .0339 | 9040 | 377.2 | 136.2 | .0151 | .0363 |
| 4448 | 438.5 | 74.9 | .0168 | .0337 | 9220 | 375.2 | 138.2 | .0150 | .0364 |

—(原 報)—

(50) (李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

| | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| 9409 | 372.8 | 140.6 | .0150 | .0366 | 15327 | 293.9 | 219.7 | .0143 | .0549 |
| 9569 | 370.5 | 142.9 | .0149 | .0369 | 15586 | 290.6 | 222.8 | .0143 | .0564 |
| 9747 | 368.0 | 145.4 | .0149 | .0372 | 15806 | 287.9 | 225.5 | .0143 | .0566 |
| 10125 | 363.1 | 150.3 | .0148 | .0378 | 15996 | 284.3 | 229.1 | .0143 | .0506 |
| 10385 | 360.7 | 152.7 | .0147 | .0373 | 16306 | 281.5 | 231.9 | .0142 | .0622 |
| 10578 | 357.2 | 156.2 | .0148 | .0382 | 16530 | 278.5 | 234.9 | .0142 | .0648 |
| 10745 | 355.2 | 158.2 | .0147 | .0387 | 16694 | 275.2 | 238.2 | .0143 | .0684 |
| 10981 | 351.8 | 161.6 | .0147 | .0393 | 16950 | 273.7 | 239.7 | .0141 | .0696 |
| 11277 | 348.7 | 164.7 | .0146 | .0395 | 17226 | 270.3 | 243.1 | .0141 | .0741 |
| 11586 | 343.8 | 169.6 | .0146 | .0405 | 17399 | 268.3 | 245.1 | .0141 | .0773 |
| 11847 | 340.6 | 172.8 | .0146 | .0410 | 17641 | 265.3 | 248.1 | .0141 | .0836 |
| 12074 | 337.1 | 176.3 | .0146 | .0417 | 18011 | 263.4 | 250.0 | .0139 | .0879 |
| 12314 | 334.0 | 179.4 | .0146 | .0423 | 18215 | 261.9 | 251.5 | .0138 | .0930 |
| 12558 | 330.9 | 182.5 | .0145 | .0429 | 18582 | 259.9 | 253.5 | .0136 | .103 |
| 12796 | 327.5 | 185.9 | .0145 | .0437 | 18900 | 259.5 | 253.9 | .0134 | .104 |
| 13033 | 324.3 | 189.1 | .0145 | .0445 | 19297 | 258.0 | 255.4 | .0132 | .190 |
| 13261 | 321.1 | 192.3 | .0145 | .0452 | 20023 | 257.8 | 255.6 | .0128 | .123(?) |
| 13605 | 316.0 | 197.4 | .0145 | .0468 | | | | | |
| 15019 | 296.4 | 217.0 | .0145 | .0540 | | | | | |

第 六 表

(Cat. V)

Exp. 7 (251°C)

 $r_c = 324.5 \times 2 = 649.0 \text{ mm.}$

2 月20日 (1930)

| 時 間 (秒) | 壓 力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434 km | 時 間 (秒) | 壓 力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434 km |
|------------|--------------|--------------|-------|------------------------|------------|--------------|--------------|--------|-------------------------|
| 1 | 631.2 | | | | 1696 | 609.1 | 39.9 | 0.0235 | 0.0336×10^{-3} |
| 145 | 629.2 | 19.8 | 0.137 | 0.189×10^{-3} | 1957 | 606.9 | 42.1 | .0215 | .0308 |
| 256 | 628.1 | 20.9 | .0816 | .0113 | 2297 | 602.5 | 46.5 | .0212 | .0292 |
| 460 | 624.4 | 24.6 | .0535 | .0744 | 2559 | 598.8 | 50.2 | .0196 | .0285 |
| 640 | 622.7 | 26.3 | .0411 | .0572 | 2869 | 595.4 | 53.6 | .0187 | .0274 |
| 920 | 618.7 | 30.3 | .0329 | .0463 | 3110 | 592.3 | 56.7 | .0181 | .0269 |
| 1096 | 616.9 | 32.1 | .0293 | .0413 | 3447 | 588.4 | 60.6 | .0176 | .0261 |
| 1241 | 614.7 | 34.3 | .0276 | .0390 | 3736 | 585.0 | 64.0 | .0171 | .0256 |
| 1376 | 613.1 | 35.9 | .0261 | .0369 | 4162 | 579.9 | 69.1 | .0166 | .0250 |
| 1520 | 611.2 | 37.8 | .0248 | .0254 | 4917 | 570.7 | 73.3 | .0159 | .0244 |

—(原 報)—

(李泰丰) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (51)

| | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 5772 | 561.6 | 87.4 | .0151 | .0236 | 18101 | 419.9 | 229.1 | .0127 | .0294 |
| 6620 | 553.0 | 96.0 | .0145 | .0230 | 18745 | 412.9 | 236.1 | .0126 | .0301 |
| 7371 | 543.9 | 105.1 | .0143 | .0231 | 19360 | 405.8 | 243.2 | .0126 | .0311 |
| 8015 | 536.2 | 112.8 | .0141 | .0231 | 19971 | 398.5 | 250.5 | .0125 | .0322 |
| 8687 | 528.3 | 120.7 | .0139 | .0232 | 20631 | 392.4 | 256.6 | .0124 | .0330 |
| 9437 | 520.7 | 128.3 | .0136 | .0232 | 21187 | 383.2 | 265.8 | .0126 | .0351 |
| 10264 | 512.2 | 136.8 | .0133 | .0232 | 21790 | 375.4 | 273.6 | .0126 | .0369 |
| 11055 | 502.9 | 146.1 | .0132 | .0235 | 22560 | 366.2 | 282.8 | .0125 | .0395 |
| 12401 | 487.1 | 161.9 | .0131 | .0230 | 23320 | 356.5 | 292.5 | .0125 | .0431 |
| 13047 | 478.6 | 170.4 | .0131 | .0248 | 23843 | 350.5 | 298.5 | .0125 | .0460 |
| 13964 | 467.7 | 181.3 | .0130 | .0254 | 24512 | 344.7 | 304.3 | .0124 | .0492 |
| 14681 | 459.6 | 189.4 | .0129 | .0259 | 25084 | 338.2 | 310.1 | .0124 | .0539 |
| 15493 | 451.2 | 197.8 | .0128 | .0264 | 25668 | 333.0 | 316.0 | .0123 | .0616 |
| 16153 | 443.7 | 205.3 | .0127 | .0269 | 26556 | 327.5 | 321.5 | .0123 | .0766 |
| 16813 | 435.6 | 214.2 | .0127 | .0278 | 27709 | 325.6 | 323.4 | .0131 | .0889 |
| 17478 | 427.7 | 221.3 | .0127 | .0285 | | 324.5 | 324.5 | | |

第七表 1)

(Cat. V)

Exp. 2 (251.2°C)

(第一表より)

| $p(\text{mm.})$ | $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ | $1/p$ | $1/\frac{\Delta p}{\Delta t}$ | $p(\text{mm.})$ | $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ | $1/p$ | $1/\frac{\Delta p}{\Delta t}$ |
|-----------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| 398.4 | | | | 295.8 | 0.0163 | 0.0338×10^{-1} | 51.3 |
| 383.8 | 0.0246 | 0.0261×10^{-1} | 40.6 | 287.2 | .0158 | .0348 | 63.3 |
| 372.0 | .0160 | .0269 | 62.6 | 277.2 | .0174 | .0361 | 52.5 |
| 363.0 | .0154 | .0276 | 64.8 | 270.6 | .0132 | .0369 | 75.7 |
| 355.0 | .0170 | .0282 | 58.8 | 263.6 | .0167 | .0379 | 59.9 |
| 344.0 | .0171 | .0291 | 58.5 | 253.8 | .0151 | .0394 | 66.2 |
| 336.6 | .0156 | .0297 | 64.1 | 247.4 | .0157 | .0404 | 63.7 |
| 330.2 | .0151 | .0303 | 66.2 | 240.4 | .0156 | .0416 | 64.0 |
| 322.6 | .0156 | .0310 | 64.2 | 232.6 | .0167 | .0430 | 59.9 |
| 215.4 | .0174 | .0317 | 57.5 | 224.8 | .0157 | .0445 | 63.7 |
| 308.8 | .0152 | .0324 | 65.4 | 218.2 | .0137 | .0458 | 73.0 |
| 302.2 | .0140 | .0331 | 71.4 | 210.4 | .0169 | .0476 | 59.2 |

1) 第七及八表に於て p を計算する時に p_0 を便宜のため夫々 398.4 及 247.0 mm. とした。蓋し次の如き目的に向つてはそれにて充分であつたからである。

—(原報)—

(52) (李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

| | | | | | | | |
|-------|-------|-------|------|------|--------|------|------|
| 201.0 | .0161 | .0497 | 62.1 | 97.4 | .0170 | .107 | 58.8 |
| 191.8 | .0161 | .0522 | 62.1 | 89.6 | .0142 | .112 | 70.4 |
| 184.0 | .0154 | .0542 | 64.9 | 81.8 | .0193 | .122 | 57.8 |
| 174.6 | .0171 | .0573 | 58.5 | 74.7 | .0149 | .134 | 67.1 |
| 167.4 | .0151 | .0597 | 66.2 | 66.6 | .0149 | .150 | 67.1 |
| 160.8 | .0164 | .0622 | 61.0 | 59.4 | .0164 | .167 | 61.0 |
| 152.2 | .0147 | .0654 | 68.0 | 51.8 | .0172 | .193 | 58.2 |
| 143.0 | .0191 | .0699 | 52.4 | 44.6 | .0145 | .224 | 69.0 |
| 136.0 | .0158 | .0736 | 63.3 | 38.0 | .0139 | .313 | 71.9 |
| 127.2 | .0161 | .0787 | 62.1 | 31.2 | .0124 | .321 | 80.6 |
| 119.8 | .0129 | .0835 | 77.5 | 23.6 | .0123 | .423 | 81.3 |
| 112.6 | .0160 | .0888 | 62.5 | 18.6 | .00602 | .533 | 166 |
| 105.6 | .0170 | .0996 | 58.8 | 15.6 | .00347 | .642 | 288 |

第 八 表
(Cat. V)

Exp. 3 (251°C)

(第二表より)

| p (mm.) | $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ | $1/p$ | $1/\frac{\Delta p}{\Delta t}$ | p (mm.) | $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ | $1/p$ | $1/\frac{\Delta p}{\Delta t}$ |
|-----------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------------|-----------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| 247.0 | | | | 138.2 | .0119 | 0.0723×10^{-1} | 84.0 |
| 240.6 | .00133 | 0.0415×10^{-1} | 75.2 | 131.0 | .0203 | .0763 | 49.2 |
| 233.6 | .0188 | .0427 | 53.7 | 124.0 | .0107 | .0806 | 93.5 |
| 228.6 | .0188 | .0437 | 53.2 | 117.0 | .0142 | .0855 | 70.5 |
| 224.2 | .0163 | .0446 | 59.5 | 109.6 | .0182 | .0913 | 54.9 |
| 215.6 | .0158 | .0463 | 63.3 | 104.6 | .0103 | .0956 | 97.0 |
| 207.8 | .0161 | .0482 | 62.1 | 97.0 | .0163 | .103 | 61.3 |
| 201.4 | .0152 | .0497 | 65.8 | 89.8 | .0204 | .111 | 49.0 |
| 193.2 | .0131 | .0517 | 62.1 | 85.8 | .0102 | .117 | 98.0 |
| 186.2 | .0141 | .0537 | 71.0 | 79.6 | .0135 | .126 | 74.1 |
| 179.4 | .0152 | .0557 | 65.8 | 73.0 | .0135 | .137 | 74.1 |
| 171.4 | .0174 | .0583 | 57.5 | 68.4 | .0137 | .150 | 72.0 |
| 165.6 | .0126 | .0604 | 73.3 | 60.4 | .0132 | .165 | 75.8 |
| 159.4 | .0191 | .0626 | 52.3 | 56.0 | .0970 | .179 | 103 |
| 152.2 | .0115 | .0657 | 87.0 | 50.2 | .0109 | .199 | 91.7 |
| 144.8 | .0157 | .0690 | 63.7 | 43.6 | .0130 | .230 | 76.9 |

(李泰圭) 還元ニツケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (53)

| | | | | | | | |
|------|--------|------|------|------|--------|------|-----|
| 38.6 | .0126 | .259 | 79.3 | 22.8 | .00623 | .438 | 160 |
| 32.4 | .00772 | .309 | 130 | 16.2 | .00633 | .617 | 158 |
| 27.0 | .0102 | .370 | 98.0 | | | | |

第九表

(Cat. V)

Exp. 4 (251°C)

(第三表より)

| $p(\text{mm.})$ | $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ | $1/p$ | $1/\frac{\Delta p}{\Delta t}$ | $p(\text{mm.})$ | $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ | $1/p$ | $1/\frac{\Delta p}{\Delta t}$ |
|-----------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| 290.1 | | | | 126.4 | .0138 | 0.0790×10^{-1} | 72.5 |
| 274.0 | .0226 | 0.0365×10^{-1} | 44.2 | 121.2 | .0149 | .0825 | 67.1 |
| 269.8 | .0146 | .0371 | 68.5 | 114.2 | .0154 | .0875 | 64.9 |
| 26.08 | .0184 | .0379 | 54.4 | 107.4 | .0116 | .0930 | 86.2 |
| 259.6 | .0100 | .0385 | 62.5 | 102.0 | .0175 | .0980 | 57.2 |
| 253.8 | .0165 | .0394 | 60.6 | 94.2 | .0143 | .1060 | 70.0 |
| 248.4 | .0180 | .0403 | 55.5 | 84.4 | .0149 | .118 | 67.1 |
| 239.8 | .0190 | .0417 | 52.6 | 79.6 | .0122 | .126 | 82.0 |
| 235.0 | .0128 | .0425 | 78.2 | 74.6 | .0153 | .134 | 65.3 |
| 225.8 | .0109 | .0442 | 59.2 | 67.2 | .0140 | .149 | 71.4 |
| 220.8 | .0135 | .0452 | 74.1 | 63.8 | .0140 | .157 | 71.4 |
| 217.0 | .0160 | .0461 | 62.5 | 58.8 | .0127 | .170 | 78.7 |
| 207.6 | .0157 | .0481 | 63.7 | 52.4 | .0138 | .191 | 72.5 |
| 202.8 | .0130 | .0492 | 76.9 | 48.0 | .0120 | .208 | 83.3 |
| 196.8 | .0148 | .0508 | 67.6 | 43.4 | .107 | .230 | 93.5 |
| 190.2 | .0148 | .0526 | 67.6 | 36.6 | .0136 | .273 | 73.5 |
| 183.6 | .0140 | .0545 | 67.1 | 31.8 | .0130 | .314 | 72.0 |
| 176.0 | .0156 | .0568 | 64.1 | 28.0 | .00896 | .357 | 112 |
| 168.0 | .0150 | .0595 | 66.7 | 20.0 | .0111 | .500 | 90.2 |
| 165.8 (?) | .00696(?) | .0603(?) | 144(?) | 16.2 | .00772 | .617 | 129 |
| 155.8 | .0187 | .0642 | 52.5 | 12.8 | .00685 | .781 | 146 |
| 149.8 | .0127 | .0664 | 78.7 | 9.4 | .00563 | 1.06 | 177 |
| 143.4 | .0165 | .0697 | 60.6 | 7.9 | .00396 | 1.43 | 252 |
| 137.8 | .0152 | .0726 | 65.8 | 5.0 | | 2.00 | |
| 131.6 | .0166 | .0760 | 60.2 | | | | |

(51) (李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

第 十 表

(Cat. V)

Exp. 5 (251°C)

(第四表より)

| $p(\text{mm.})$ | $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ | $1/p$ | $1/\frac{\Delta p}{\Delta t}$ | $p(\text{mm.})$ | $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ | $1/p$ | $1/\frac{\Delta p}{\Delta t}$ |
|-----------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------------------|------------------------|-------------------------------|
| 147.2 | | | | 49.4 | 0.0174 | 0.202×10^{-1} | 57.5 |
| 118.8 | 0.0187 | 0.0841×10^{-1} | 53.5 | 45.4 | .0139 | .220 | 72.0 |
| 114.2 | .0143 | .0875 | 69.9 | 41.4 | .0122 | .242 | 82.0 |
| 110.6 | .0158 | .0905 | 79.5 | 38.2 | .0132 | .262 | 75.8 |
| 101.6 | .0186 | .0985 | 53.7 | 34.6 | .0113 | .289 | 88.5 |
| 93.2 | .0150 | .107 | 62.9 | 31.2 | .0124 | .321 | 80.7 |
| 88.6 | .0134 | .113 | 74.6 | 27.4 | .0110 | .365 | 91.0 |
| 79.8 | .0196 | .125 | 51.0 | 23.8 | .0138 | .420 | 72.5 |
| 75.8 | .0163 | .132 | 61.3 | 20.2 | .0119 | .495 | 84.0 |
| 71.6 | .0115 | .140 | 87.0 | 14.2 | .0109 | .704 | 91.7 |
| 65.6 | .0182 | .152 | 54.9 | 9.4 | .00950 | 1.06 | 105 |
| 61.6 | .0146 | .162 | 68.5 | 6.2 | .00914 | 1.61 | 109 |
| 57.6 | .0126 | .174 | 79.3 | 2.6 | .0109 | 3.84 | 91.7 |
| 53.6 | .0131 | .186 | 76.3 | 0 | .00348 | | 288 |

第 十 一 表

(Cat. V)

Exp. 5 (251°C)

(第五表より)

| $p(\text{mm.})$ | $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ | $1/p$ | $1/\frac{\Delta p}{\Delta t}$ | $p(\text{mm.})$ | $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ | $1/p$ | $1/\frac{\Delta p}{\Delta t}$ |
|-----------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| 502.2 | | | | 432.3 | 0.0122 | 0.0232×10^{-1} | 82.0 |
| 480.4 | 0.0234 | 0.0208×10^{-1} | 37.9 | 428.4 | .0137 | .0233 | 73.0 |
| 474.4 | .0160 | .0211 | 62.5 | 420.2 | .0139 | .0238 | 71.9 |
| 468.8 | .0133 | .0213 | 75.2 | 413.2 | .0175 | .0242 | 57.1 |
| 464.2 | .0142 | .0215 | 70.4 | 408.4 | .0108 | .0245 | 92.6 |
| 458.4 | .0157 | .0218 | 63.7 | 401.4 | .0150 | .0249 | 66.7 |
| 452.8 | .0138 | .0221 | 72.5 | 396.6 | .0133 | .0252 | 75.2 |
| 448.4 | .0125 | .0223 | 80.0 | 390.4 | .0145 | .0256 | 69.0 |
| 441.8 | .0139 | .0226 | 71.9 | 394.8 | .0110 | .0260 | 90.9 |
| 430.4 | .0159 | .0229 | 62.9 | 380.2 | .0130 | .0263 | 76.9 |

—(原 報)—

(李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (55)

| | | | | | | | |
|-------|--------|-------|------|-------|--------|-------|------|
| 374.4 | .0145 | .0268 | 69.0 | 184.0 | .0105 | .0543 | 95.2 |
| 368.8 | .0142 | .0271 | 70.5 | 174.2 | .0159 | .0574 | 62.8 |
| 363.6 | .0117 | .0275 | 85.5 | 167.8 | .0123 | .0596 | 81.3 |
| 558.2 | .0138 | .0279 | 72.5 | 160.8 | .0154 | .0622 | 64.9 |
| 352.6 | .0146 | .0283 | 68.5 | 154.6 | .0129 | .0647 | 77.5 |
| 347.6 | .0132 | .0288 | 75.7 | 148.4 | .0127 | .0674 | 78.7 |
| 341.4 | .0142 | .0293 | 70.5 | 141.6 | .0146 | .0707 | 68.5 |
| 332.8 | .0140 | .0300 | 71.4 | 135.2 | .0135 | .0740 | 74.0 |
| 327.8 | .0120 | .0305 | 83.4 | 128.8 | .0140 | .0776 | 71.4 |
| 322.2 | .0149 | .0310 | 67.1 | 118.6 | .0148 | .0847 | 67.5 |
| 316.8 | .0139 | .0316 | 72.0 | 79.4 | .0139 | .126 | 72.0 |
| 311.4 | .0117 | .0322 | 85.5 | 73.9 | .06910 | .135 | 110 |
| 306.4 | .0140 | .0327 | 71.4 | 67.8 | .0116 | .147 | 86.2 |
| 301.0 | .0136 | .0332 | 73.5 | 65.4 | .0123 | .153 | 81.3 |
| 296.2 | .0114 | .0338 | 87.7 | 55.2 | .0190 | .181 | 52.6 |
| 291.0 | .0115 | .0344 | 86.9 | 49.6 | .00903 | .202 | 111 |
| 286.0 | .0162 | .0349 | 61.7 | 43.6 | .0134 | .229 | 74.6 |
| 278.6 | .0136 | .0359 | 73.5 | 37.0 | .0140 | .270 | 71.5 |
| 273.0 | .0146 | .0366 | 68.5 | 34.0 | .00586 | .294 | 171 |
| 268.2 | .0100 | .0373 | 100 | 27.2 | .0123 | .368 | 81.3 |
| 264.2 | .0102 | .0379 | 98.0 | 23.2 | .0116 | .431 | 86.2 |
| 256.2 | .0166 | .0391 | 60.2 | 17.2 | .0124 | .582 | 80.6 |
| 251.2 | .0122 | .0398 | 82.0 | 13.4 | .00513 | .746 | 195 |
| 246.6 | .0124 | .0405 | 80.6 | 10.4 | .00735 | .961 | 136 |
| 241.0 | .0100 | .0415 | 62.5 | 6.4 | .00544 | 1.56 | 184 |
| 237.0 | .0111 | .0422 | 90.2 | 5.6 | .00126 | 1.79 | 774 |
| 232.2 | .0127 | .0430 | 78.7 | 2.6 | .00378 | 3.85 | 264 |
| 227.6 | .0144 | .0439 | 69.4 | 2.2 | .00276 | 4.54 | 362 |
| 222.6 | .0140 | .0448 | 71.4 | | | | |
| 212.8 | .0130 | .0469 | 72.0 | | | | |
| 208.0 | .00923 | .0481 | 108 | | | | |
| 201.0 | .0181 | .0497 | 55.2 | | | | |
| 197.0 | .0120 | .0507 | 83.3 | | | | |
| 190.2 | .0144 | .0526 | 69.4 | | | | |

(56) (李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

(b) 一次反應 次に、一次型直線が k_m 軸を切る點に就いて見るに之れは p_0 が大なれば大なるほど其 k_m 値が小なる事を見る。

(c) 分數次反應 次に分數次型直線は p_0 の如何に係らず相互に平行し唯それが v 軸を切る點は p_0 が大なるほど其 v 値が小になる事を見る。

以上の如き現象は此處に發表しない如何なる場合に於ても例外なく現はれる事を見た、(尙ほ前報第十三、十四圖及本報第九圖参照。)

(B) $\frac{\Delta p}{\Delta t} - p$ 圖

第七—十一表は前表より計算せる p 値即ち CO の壓力と $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ 及夫々の逆數を擧げたるものである、此所に於て p は $2p_t - p_0$ によりて計算せる値にして $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ は p の各値の差と其時間の差より求めたるものの半分にて、即ち CO の分解速度を示すものである、第二圖 (A) は上表に就いて $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ と p の關係を書きたるものにして此の圖より次の事が判る。

(a) 反應初期に就いて 同一値の p に對して初壓 p_0 が大なるほど反應速度が小である (此事は B 圖及第三圖によりもつと明瞭に現はれて居る)。

(b) 反應後期に就いて p_0 の如何に係らず $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ が實驗誤差の範圍内に於て略々等しい。

斯る事實は第二圖 (B) 及第三圖にも現はれて居るのであつて此處に第二圖 (B) は同じく Cat. V に就いての測定結果 (265°C) にして第十二—第十四表より、又第三圖は前報の第十二、三十五、三十六表 (Cat. VI. 280°C) より得たる數値を圖示せるものである。

第二圖より又、此の列の實驗に於て零時型反應が起つて居る事が判る、此事は

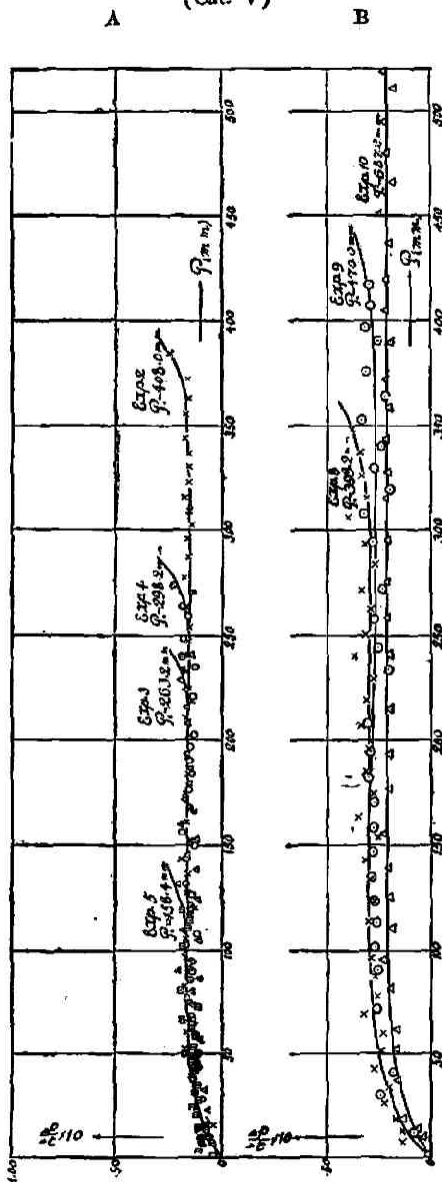
1) 第六表の p , $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ 等の値は都合により之に掲げなかつた。

2) 煩雜を妨ぐために Exp. 6, Exp. 7 の實驗値は圖示しなかつた。

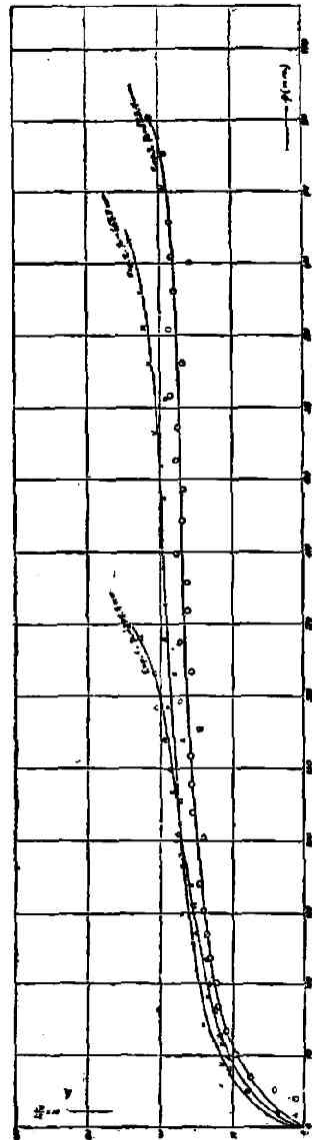
3) 簡單のために之等の圖の作成に必要な數値は示さない。

(李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (57)

第 二 圖
(Cat. V)



第 三 圖
(Cat. VI)



(58) (李泰生) 還元ニツケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

第十二表

(Cat. V)

Exp. 8 (265°C)

 $p_0 = 196.6 \times 2 = 393.2 \text{ mm.}$

3月3日 (1930)

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | $x(\text{mm.})$ | v | $0.434km$ | 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | $x(\text{mm.})$ | v | $0.434km$ |
|-----------|-------------|-----------------|-------|------------------------|-----------|-------------|-----------------|--------|------------------------|
| 0 | 377.5 | | | | 3256 | 273.7 | 119.5 | 0.0367 | 0.125×10^{-3} |
| 201 | 370.7 | 22.5 | 0.112 | 0.262×10^{-3} | 3426 | 268.2 | 125.0 | .0365 | .128 |
| 368 | 365.0 | 28.2 | .0766 | .182 | 3575 | 263.7 | 129.5 | .0362 | .131 |
| 534 | 359.4 | 33.8 | .0633 | .154 | 3759 | 258.5 | 134.7 | .0358 | .134 |
| 703 | 354.1 | 39.1 | .0556 | .137 | 3914 | 253.7 | 139.5 | .0357 | .137 |
| 842 | 349.5 | 43.7 | .0519 | .130 | 4222 | 244.6 | 148.6 | .0352 | .145 |
| 1032 | 343.3 | 49.9 | .0484 | .123 | 4378 | 240.3 | 152.9 | .0349 | .149 |
| 1202 | 338.6 | 54.6 | .0454 | .118 | 4561 | 235.5 | 157.7 | .0346 | .154 |
| 1384 | 332.4 | 60.8 | .0439 | .116 | 4698 | 231.0 | 162.2 | .0345 | .161 |
| 1536 | 327.8 | 65.4 | .0426 | .114 | 4879 | 226.7 | 166.5 | .0341 | .167 |
| 1716 | 322.0 | 71.2 | .0415 | .114 | 5055 | 222.4 | 170.8 | .0338 | .175 |
| 1849 | 317.0 | 75.2 | .0412 | .115 | 5213 | 218.0 | 175.2 | .0336 | .185 |
| 2042 | 311.5 | 81.7 | .0400 | .114 | 5417 | 213.7 | 179.5 | .0331 | .196 |
| 2201 | 306.5 | 86.7 | .0394 | .115 | 5602 | 209.5 | 183.7 | .0328 | .211 |
| 2378 | 300.4 | 92.8 | .0390 | .117 | 5835 | 205.6 | 187.6 | .0322 | .226 |
| 2561 | 294.8 | 98.4 | .0384 | .118 | 6013 | 203.2 | 190.0 | .0316 | .245 |
| 2733 | 289.4 | 103.8 | .0380 | .119 | 6219 | 200.4 | 192.8 | .0310 | .276 |
| 2923 | 284.0 | 109.2 | .0374 | .120 | 6495 | 198.1 | 195.1 | .0314 | .226 |
| 3083 | 278.3 | 114.9 | .0373 | .124 | 6972 | 196.6 | 196.6 | .0282 | |

第十三表

(Cat. V)

Exp. 9 (265°C)

 $p_0 = 235.0 \times 2 = 470.0 \text{ mm.}$

3月4日 (1930)

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | $x(\text{mm.})$ | v | $0.434km$ | 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | $x(\text{mm.})$ | v | $0.434km$ |
|-----------|-------------|-----------------|-------|------------------------|-----------|-------------|-----------------|--------|------------------------|
| 0 | 451.3 | | | | 949 | 422.8 | 47.2 | 0.0497 | 0.103×10^{-3} |
| 260 | 443.5 | 26.5 | 0.102 | 0.200×10^{-3} | 1169 | 417.0 | 53.0 | .0453 | .0649 |
| 433 | 438.4 | 31.6 | .0723 | .145 | 1343 | 411.2 | 58.8 | .0438 | .0932 |
| 596 | 433.2 | 36.8 | .0617 | .124 | 1595 | 405.1 | 64.9 | .0407 | .0881 |
| 718 | 430.1 | 39.9 | .0556 | .113 | 1791 | 399.7 | 70.3 | .0393 | .0862 |

—(原 報)—

(李泰生) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (59)

| | | | | | | | | | |
|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|
| 2037 | 324.8 | 75.2 | .0369 | .0823 | 5371 | 302.5 | 167.5 | .0312 | .101 |
| 2223 | 388.7 | 81.3 | .0366 | .0830 | 5574 | 296.9 | 173.1 | .0311 | .104 |
| 2462 | 381.9 | 88.1 | .0358 | .0829 | 5776 | 291.6 | 178.4 | .0309 | .107 |
| 2630 | 377.3 | 92.7 | .0353 | .0828 | 5901 | 285.8 | 184.2 | .0308 | .111 |
| 2900 | 370.9 | 99.1 | .0342 | .0820 | 6211 | 280.1 | 189.9 | .0306 | .115 |
| 3149 | 364.1 | 105.9 | .0336 | .0826 | 6584 | 270.4 | 199.6 | .0303 | .125 |
| 3424 | 357.1 | 112.9 | .0330 | .0831 | 6879 | 265.6 | 204.4 | .0297 | .129 |
| 3690 | 351.7 | 118.3 | .0321 | .0824 | 7117 | 260.2 | 209.8 | .0295 | .136 |
| 4101 | 338.9 | 131.1 | .0320 | .0864 | 7573 | 255.6 | 214.4 | .0291 | .143 |
| 4321 | 332.4 | 138.6 | .0318 | .0885 | 7578 | 250.5 | 219.5 | .0290 | .156 |
| 4532 | 326.2 | 143.8 | .0317 | .0907 | 7859 | 245.7 | 224.3 | .0285 | .171 |
| 4745 | 320.3 | 149.7 | .0316 | .0928 | 8172 | 241.0 | 229.0 | .0280 | .195 |
| 4960 | 314.3 | 155.7 | .0314 | .0951 | 8856 | 236.5 | 233.5 | .0264 | .248 |
| 5165 | 308.5 | 161.5 | .0313 | .0977 | 9152 | 235.0 | 235.0 | | |

第十四表

(Cat. V)

Exp. 10. (265°C)

 $p_0 = 343.6 \times 2 = 687.2 \text{ mm.}$

3月7日 (1930)

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | $x(\text{mm.})$ | v | $0.434 km$ | 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | $x(\text{mm.})$ | v | $0.434 km$ |
|-----------|-------------|-----------------|--------|------------------------|-----------|-------------|-----------------|-------|------------------------|
| 0 | 673.1 | | | | 4283 | 583.3 | 103.9 | .0243 | 0.365×10^{-4} |
| 327 | 665.5 | 21.7 | 0.0664 | 0.862×10^{-4} | 4658 | 576.5 | 110.7 | .0238 | .362 |
| 532 | 660.1 | 27.1 | .0509 | .673 | 4972 | 568.8 | 118.4 | .0238 | .369 |
| 806 | 655.5 | 31.7 | .0393 | .524 | 5323 | 561.8 | 125.4 | .0236 | .371 |
| 1060 | 648.7 | 38.5 | .0363 | .486 | 5732 | 553.2 | 134.0 | .0234 | .374 |
| 1354 | 643.8 | 43.4 | .0321 | .434 | 6083 | 545.6 | 141.6 | .0233 | .379 |
| 1597 | 639.1 | 48.1 | .0301 | .411 | 6467 | 538.2 | 149.0 | .0230 | .382 |
| 1948 | 631.7 | 55.5 | .0286 | .394 | 6872 | 529.3 | 157.9 | .0230 | .389 |
| 2204 | 626.1 | 61.1 | .0277 | .385 | 7208 | 522.7 | 164.5 | .0228 | .393 |
| 2429 | 621.5 | 65.7 | .0271 | .379 | 7561 | 515.1 | 172.1 | .0228 | .399 |
| 2715 | 615.2 | 72.0 | .0265 | .376 | 7939 | 507.2 | 180.0 | .0227 | .406 |
| 2982 | 610.5 | 76.7 | .0257 | .368 | 8234 | 500.8 | 186.4 | .0226 | .413 |
| 3317 | 603.1 | 84.1 | .0254 | .368 | 8706 | 491.0 | 196.2 | .0225 | .422 |
| 3564 | 598.9 | 88.3 | .0248 | .362 | 9167 | 481.2 | 206.0 | .0225 | .434 |
| 3922 | 590.9 | 96.3 | .0246 | .364 | 9568 | 472.8 | 214.4 | .0224 | .444 |

—(原 報)—

(60) (李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

| | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|------|
| 10004 | 464.1 | 223.1 | .0223 | .455 | 14763 | 369.6 | 317.6 | .0215 | .759 |
| 10612 | 451.1 | 236.7 | .0223 | .476 | 15279 | 361.8 | 325.4 | .0213 | .835 |
| 11142 | 440.5 | 246.7 | .0221 | .493 | 15981 | 352.8 | 334.4 | .0209 | .984 |
| 11555 | 432.1 | 255.1 | .0221 | .510 | 16336 | 350.7 | 336.5 | .0206 | 1.03 |
| 12053 | 421.1 | 266.1 | .0221 | .537 | 16929 | 348.7 | 338.5 | .0200 | 1.08 |
| 12445 | 413.1 | 274.1 | .0220 | .558 | 17972 | 347.6 | 339.6 | .0189 | 1.08 |
| 12814 | 405.8 | 281.4 | .0220 | .577 | 18882 | 347.2 | 340.0 | .0180 | 1.05 |
| 13194 | 398.8 | 288.4 | .0219 | .602 | | 344.8 | 342.4 | | |
| 13525 | 391.1 | 296.1 | .0219 | .635 | | 343.6 | 343.6 | | |
| 13883 | 384.2 | 303.0 | .0218 | .668 | | | | | |

第一圖の一次型より分裂次型に移り變る段階に於て表はれて居るのであるが(第一—六表参照)圖には明瞭に表さなかつた。

尚ほ $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ と p との間に上記の如き関係がある事は前報第十一圖に圖示せる Exp. 2—Exp. 6 に就いても又、明かであるが簡單の爲に之れを省略したのである。

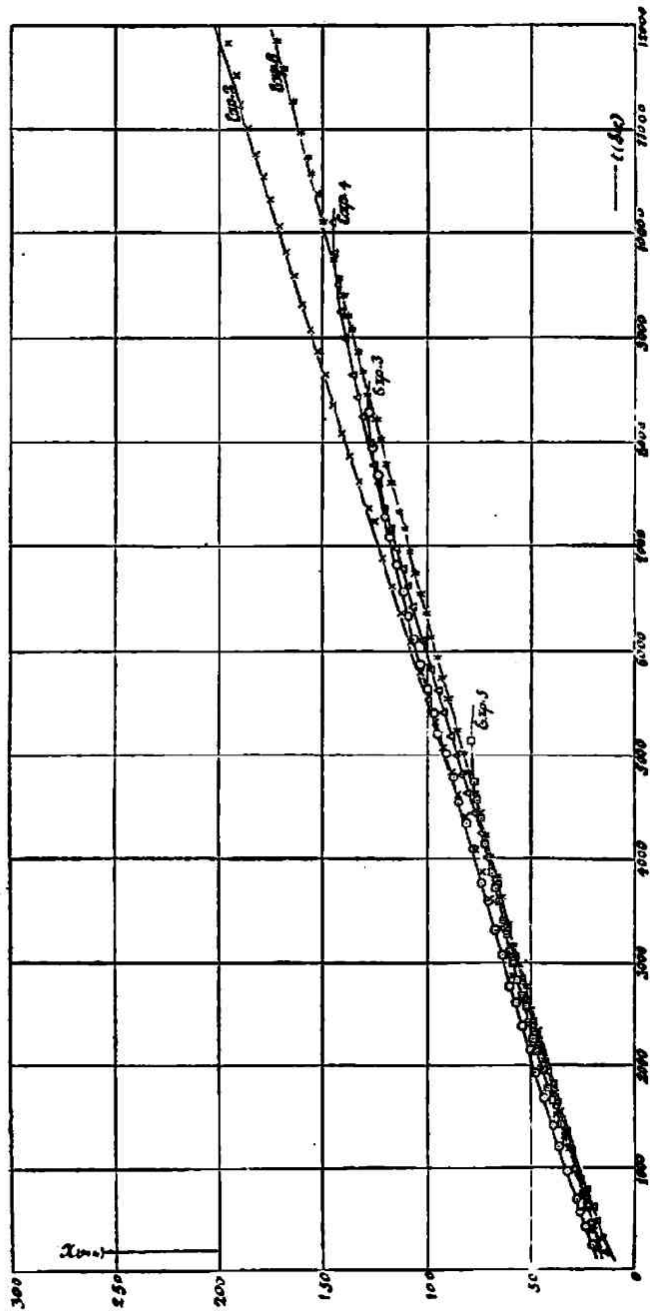
(C) $x-t$ 圖

第四圖は第一—六表の x (此れは $p_0 - p_t$ にして即ち CO 分解量の半分を示す) 及 t 値につき其關係を求めたるものにして之より、反應初期に於ては p_0 の如何に係らず、其反應速度は略同一なる事が分る、斯る關係は前報第十一圖に於ても現はれて居るのであつて此事より生成物なる炭素(結晶狀)は此反應の進行に著しき影響を呈しない事を結論せる事は既報の通りである。之等の圖に於て各曲線の反應初期に於ける部分が全く、同一曲線上に來ない理由は初壓 p_0 の決定による誤差によるものゝ様である、然し其の傾斜は如何なる場合と雖、略々同一なる事は上の諸圖より自明である。

次掲の第十五—十七表は Cat. VIII についての測定結果にして此處に於ては p_0 は成る可く誤差を少なくする爲に p_0' (extrapolate して出したる初壓) と p_0''

(李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (61)

圖 四
(Cat. V)



(62) (李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

第十五表

(Cat. VII)

Exp. 2 (264°C) $p_0' = 382.5\text{mm.}$ $p_0'' = 199.7 \times 2 = 399.4\text{mm.}$

2月16日 (1931)

 $p_0 = 391.0\text{mm.}$

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | $x(\text{mm.})$ | v | 0.43km | 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | $x(\text{mm.})$ | v | 0.43km |
|-----------|-------------|-----------------|-------|------------------------|-----------|-------------|-----------------|-------|------------------------|
| [5] | 380.6 | 10.4 | | | 1375 | 216.4 | 174.6 | 0.127 | 0.706×10^{-3} |
| 103 | 358.6 | 32.4 | 0.315 | 0.762×10^{-3} | 1471 | 210.8 | 180.2 | .123 | .752 |
| 208 | 340.8 | 50.2 | .241 | .619 | 1585 | 206.9 | 184.1 | .116 | .779 |
| 307 | 326.7 | 64.3 | .209 | .564 | 1855 | 205.0 | 186.0 | .100 | .708 |
| 388 | 314.9 | 76.1 | .196 | .552 | 2015 | 204.7 | 186.3 | .0925 | .659 |
| 480 | 303.3 | 87.7 | .183 | .538 | 2224 | 203.9 | 187.1 | .0938 | .612 |
| 559 | 293.9 | 97.1 | .174 | .529 | 2535 | 203.3 | 187.7 | .0735 | .548 |
| 658 | 282.9 | 108.1 | .164 | .531 | 2952 | 203.0 | 188.0 | .0641 | .483 |
| 743 | 273.4 | 117.6 | .158 | .538 | 3713 | 202.3 | 189.4 | .0510 | .399 |
| 835 | 264.0 | 127.0 | .152 | .546 | 4555 | 201.1 | 189.9 | .0417 | .339 |
| 914 | 255.8 | 135.2 | .148 | .559 | 5928 | 200.9 | 190.1 | .0321 | .263 |
| 998 | 248.0 | 143.0 | .143 | .572 | 7710 | 200.7 | 190.3 | .0247 | .204 |
| 1081 | 240.0 | 151.0 | .140 | .595 | 10644 | 200.0 | 191.0 | .0179 | .154 |
| 1180 | 231.7 | 160.0 | .146 | .624 | 13673 | 199.7 | 191.3 | .0140 | .122 |
| 1276 | 223.3 | 168.6 | .132 | .669 | | | | | |

第十六表

(Cat. VIII)

Exp. 3 (264°C) $p_0' = 201.0\text{mm.}$ $p_0'' = 109.1 \times 2 = 218.2\text{mm.}$

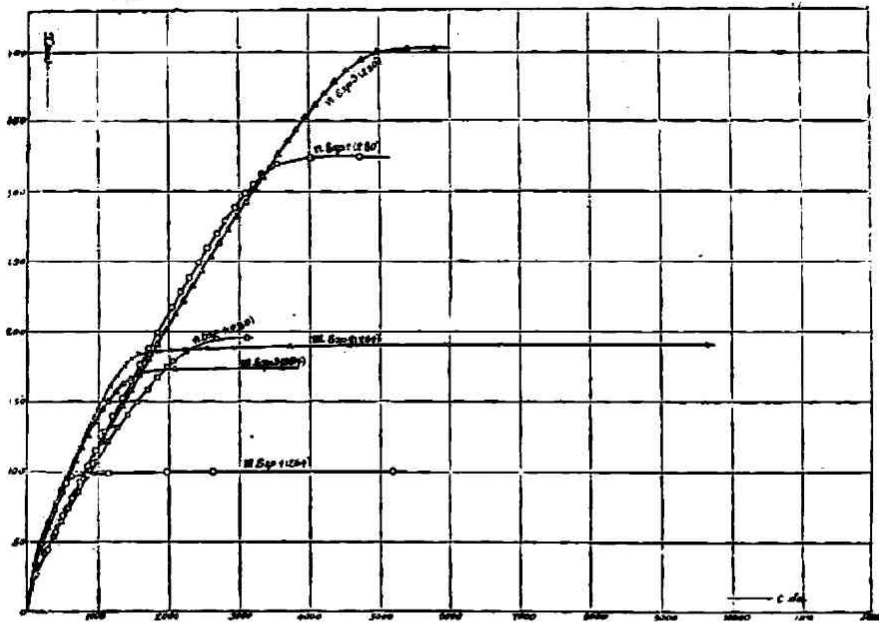
2月17日 (1931)

 $p_0 = 209.6\text{mm.}$

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | $x(\text{mm.})$ | v | 0.434km | 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | $x(\text{mm.})$ | v | 0.434km |
|-----------|-------------|-----------------|-------|------------------------|-----------|-------------|-----------------|-------|------------------------|
| [4] | 199.1 | | | | 871 | 111.3 | 93.3 | 0.113 | 0.139×10^{-1} |
| 106 | 176.7 | 32.9 | 0.310 | 0.154×10^{-2} | 1163 | 110.6 | 99.0 | .0815 | .108 |
| 200 | 160.9 | 48.7 | .244 | .136 | 1337 | 110.3 | 99.3 | .0763 | .0957 |
| 305 | 145.9 | 63.7 | .209 | .133 | 1922 | 109.8 | 99.8 | .0501 | .0664 |
| 417 | 131.8 | 77.8 | .187 | .141 | 2645 | 109.4 | 100.2 | .0379 | .0513 |
| 557 | 117.9 | 91.7 | .165 | .162 | 5175 | 109.1 | 100.5 | .0268 | .0268 |
| 633 | 112.8 | 96.8 | .153 | .177 | | | | | |

—(原 報)—

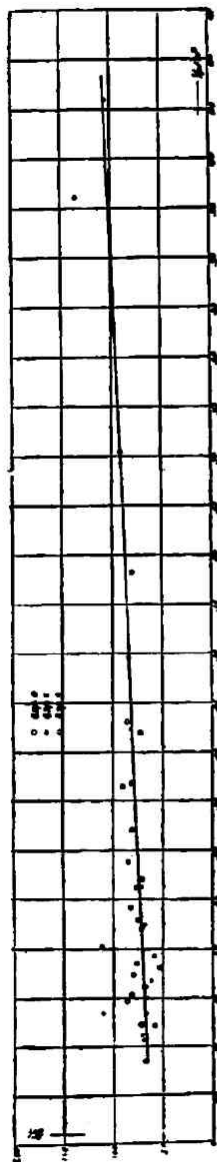
(李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (63)

第五圖
(Cat. VI, VIII)第十七表
(Crt. VIII)Exp. 4 (264°C) $p_0' = 351.5\text{mm.}$ $p_0'' = 183.1 \times 2 \times 366.2\text{mm.}$ 2月17日 (1931)
 $p_0 = 358.9\text{mm.}$

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | $x(\text{mm.})$ | v | $0.434km$ | 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | $x(\text{mm.})$ | v | $0.434km$ |
|-----------|-------------|-----------------|-------|------------------------|-----------|-------------|-----------------|-------|------------------------|
| [6] | 349.3 | | | | 967 | 223.3 | 135.6 | 0.140 | 0.635×10^{-3} |
| 103 | 323.2 | 30.7 | 0.234 | 0.754×10^{-3} | 1070 | 215.2 | 143.7 | .134 | .655 |
| 187 | 314.7 | 44.2 | .236 | .655 | 1152 | 209.0 | 149.9 | .130 | .680 |
| 290 | 298.8 | 60.1 | .207 | .610 | 1255 | 202.1 | 156.8 | .125 | .716 |
| 381 | 286.1 | 72.8 | .191 | .593 | 1358 | 196.0 | 162.9 | .120 | .762 |
| 467 | 273.0 | 85.9 | .176 | .581 | 1457 | 192.0 | 166.9 | .115 | .793 |
| 575 | 262.5 | 96.4 | .168 | .582 | 1589 | 188.1 | 170.8 | .107 | .829 |
| 680 | 251.0 | 107.9 | .159 | .587 | 2089 | 186.0 | 172.9 | .0823 | .688 |
| 771 | 241.5 | 117.4 | .152 | .598 | 3602 | 184.9 | 174.0 | .0421 | .421 |
| 863 | 232.9 | 126.0 | .146 | .610 | | 183.1 | | | |

—(原 報)—

(64) (李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

第六圖
(Cat. V)

(終壓の 2 倍) の平均を取つたのである。(前報 81 頁参照)

其結果第五圖に示せる如く反應初期に於てよき一致を示して居る, Cat. VI に就いての測定結果 Exp. 2, 3, 4 等 (前報第十二, 三十五, 三十六表) も p_0 の決定を上のようにしたのであつて之れもよく一致して居る事を見る。

(D) $\frac{1}{\Delta p} - \frac{1}{p}$ 圖

第六圖は第七十一表に於ける $\frac{1}{\Delta p}$ と $\frac{1}{p}$ 値につき圖示したもので此處に於て煩雜を防ぐために Exp. 3 及 Exp. 4 は圖示しなかつた, 又, 反應初期に於ては數多の點が殊更に複雑に羅列するが故に (其の間には勿論或る傾向が存在し得るも) 之をも省略したのである, 此の圖によりて解る様に反應終期に於て凡ての測定結果がよく一直線上に列ぶ事が判る, Exp. 3 及も同じく誤差範囲内に於て同一一直線上に乗るのであるが上述の如く簡單の爲に之は示さなかつた。

〔2〕 溫度を變へて測定せる結果

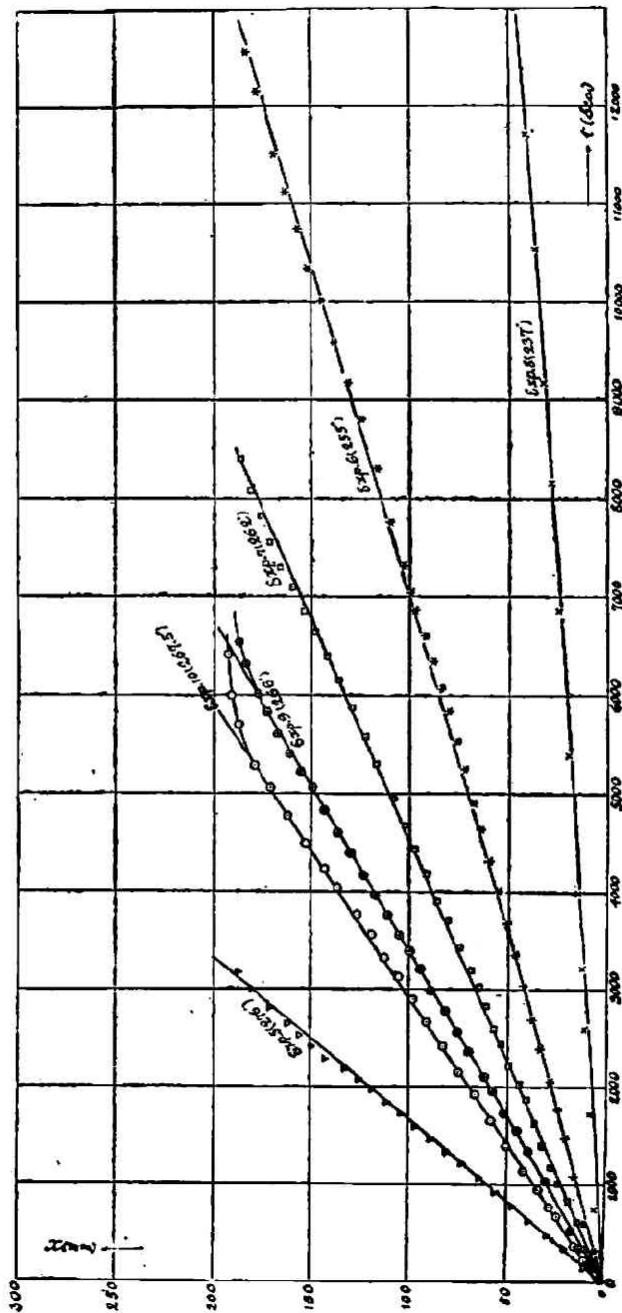
(A) 零次反應と溫度との關係

第十八—二十三表は Cat. I につき溫度を變へて測定せる結果である, 第七圖は之れに就き $x-t$ の關係を, 第八圖は $v-k_m$ 關係を圖示せるものである。

之等の圖より此の場合に反應は初期より殆んど零次的に進行することが分る, 第一報第六圖に圖示せる諸實驗に就ても同様の事を見るのであつて之れは今迄の場合とは異なる

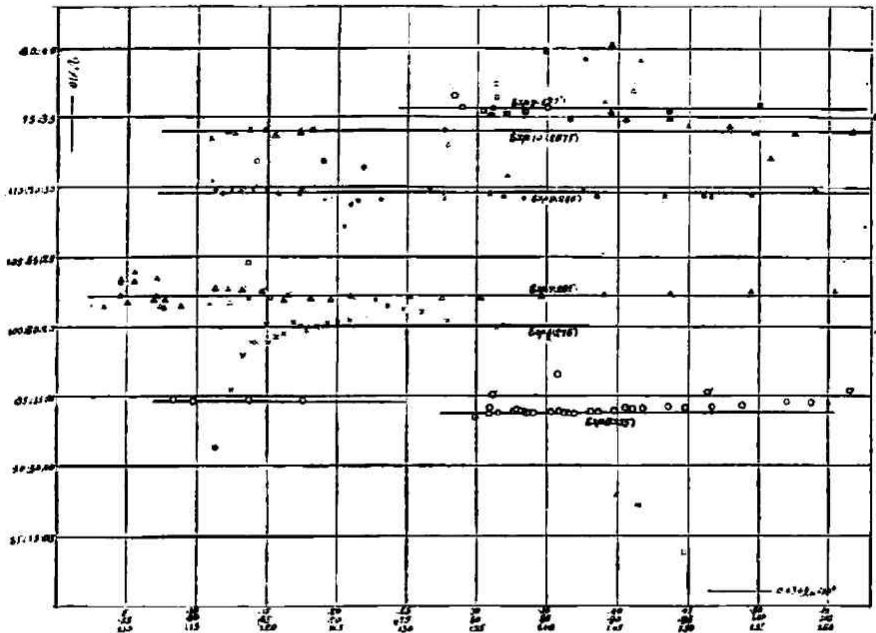
(李泰主) 還元ニツケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (65)

第七圖
(Cat. I)



(63) (李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

第 八 圖
(Cat. I)



特殊なる場合であることに注意すべきである、第七圖に於ては、反應温度が高い程直線のなす傾斜が急になり、第八圖に於ては其水準が高くなつて居る、但し第八圖に於て Exp. 5 及 Exp. 8 は座標の取り方が違ふのであつて前者に於ては座標を $(k_m \times 10^3, v \times 10)$ 後者にありては $(k_m \times 10^4, v \times 10^2)$ とした。

第 十 八 表
(Cat. I)

Exp. 5. (278°C)

 $p_0 = 407.3 \text{ mm.}$

6月3日 (1929)

| 時 間 (秒) | 壓 力 (mm.) | $x(\text{mm.})$ | v | 0.434 k_m | 時 間 (秒) | 壓 力 (mm.) | $x(\text{mm.})$ | v | 0.434 k_m |
|------------|--------------|-----------------|-----|-------------|------------|--------------|-----------------|--------|------------------------|
| 0 | 407.3 | | | | 158 | 397.5 | 9.8 | 0.0620 | 0.137×10^{-3} |

1) 圖に於て ' の附いてゐる點は圖示の都合上折り返されたる點を示すものである、
而して此の場合に都合により k_m 軸を 1/10 に縮めたこともある。

(李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (67)

| | | | | | | | | | |
|------|-------|-------|-------|------------------------|------|-------|-------|--------|------------------------|
| 355 | 337.6 | 19.7 | .0555 | 0.125×10^{-3} | 1854 | 296.0 | 111.3 | 0.0600 | 0.185×10^{-3} |
| 497 | 378.5 | 28.8 | .0570 | .133 | 1963 | 288.9 | 118.4 | .0602 | .132 |
| 645 | 369.3 | 38.0 | .0589 | .139 | 2081 | 281.7 | 125.6 | .0604 | .200 |
| 793 | 360.6 | 46.7 | .0589 | .142 | 2130 | 274.9 | 132.4 | .0605 | .208 |
| 925 | 351.7 | 55.6 | .0602 | .150 | 2209 | 264.9 | 142.4 | .0619 | .227 |
| 1080 | 342.7 | 63.6 | .0589 | .151 | 2421 | 258.4 | 148.9 | .0615 | .236 |
| 1217 | 335.1 | 72.2 | .0593 | .156 | 2541 | 251.6 | 155.7 | .0613 | .247 |
| 1348 | 327.0 | 80.3 | .0596 | .161 | 2649 | 245.5 | 161.8 | .0611 | .259 |
| 1465 | 318.9 | 88.4 | .0603 | .169 | 2824 | 236.7 | 170.6 | .0604 | .280 |
| 1600 | 311.2 | 96.1 | .0601 | .173 | 3013 | 226.6 | 180.7 | .0600 | .315 |
| 1734 | 303.7 | 103.6 | .0597 | .178 | 3181 | 219.2 | 188.1 | .0591 | .351 |

第十九表

(Cat. 1)

Exp. 6. (255°C)

 $p_0 = 408.0 \text{ mm.}$

6月4日 (1923)

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | $x(\text{mm.})$ | v | $0.434km$ | 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | $x(\text{mm.})$ | v | $0.434km$ |
|-----------|-------------|-----------------|--------|------------------------|-----------|-------------|-----------------|--------|------------------------|
| 0 | 408.0 | | | | 5827 | 328.2 | 79.8 | 0.0137 | 0.370×10^{-4} |
| 148 | 402.6 | 5.4 | 0.0365 | 0.784×10^{-4} | 6053 | 324.0 | 84.0 | .0139 | .381 |
| 593 | 398.2 | 9.8 | .0165 | .358 | 6333 | 320.1 | 87.9 | .0139 | .387 |
| 1066 | 392.9 | 15.1 | .0142 | .310 | 6591 | 310.3 | 91.7 | .0139 | .397 |
| 1464 | 388.3 | 19.7 | .0135 | .299 | 6858 | 312.0 | 97.0 | .0141 | .416 |
| 1757 | 383.9 | 24.1 | .0137 | .308 | 7031 | 308.9 | 99.1 | .0141 | .411 |
| 2043 | 379.8 | 28.2 | .0138 | .316 | 7304 | 305.0 | 103.0 | .0141 | .418 |
| 2379 | 374.9 | 33.1 | .0139 | .327 | 7749 | 297.7 | 110.3 | .0142 | .436 |
| 2679 | 370.4 | 37.6 | .0140 | .329 | 8291 | 290.8 | 117.2 | .0141 | .448 |
| 3030 | 365.9 | 42.1 | .0139 | .331 | 8801 | 283.2 | 124.8 | .0142 | .467 |
| 3347 | 361.6 | 46.4 | .0139 | .334 | 9171 | 276.7 | 131.3 | .0143 | .489 |
| 3672 | 357.5 | 50.5 | .0138 | .336 | 9582 | 268.7 | 139.3 | .0145 | .520 |
| 3988 | 353.2 | 54.8 | .0137 | .341 | 10000 | 263.1 | 144.9 | .0145 | .538 |
| 4298 | 348.8 | 59.2 | .0138 | .338 | 10327 | 254.9 | 153.1 | .0148 | .584 |
| 4622 | 344.1 | 63.9 | .0138 | .353 | 10725 | 250.6 | 157.4 | .0147 | .538 |
| 4890 | 340.1 | 67.9 | .0139 | .359 | 11111 | 243.9 | 164.1 | .0148 | .623 |
| 5215 | 336.1 | 71.9 | .0138 | .362 | 11506 | 238.1 | 169.9 | .0148 | .675 |
| 5521 | 332.1 | 76.9 | .0137 | .366 | 12144 | 225.1 | 182.9 | .0151 | .811 |

—(原 報)—

(68) (李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

| | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|------------------------|-------|-------|--|--|
| 12550 | 216.6 | 191.4 | .0153 | 0.964×10^{-3} | 212.1 | 195.1 | | |
| 12953 | 208.9 | 199.1 | .0154 | 1.07 | 210.1 | 197.9 | | |
| 13683 | 201.4 | 206.6 | .0152 | | | | | |

第二十表

(Cat. I)

Exp. 7. (262°C)

 $p_2 = 389.8 \text{ mm.}$

6月5日 (1929)

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | $x(\text{mm.})$ | v | $0.434km$ | 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | $x(\text{mm.})$ | v | $0.434km$ |
|-----------|-------------|-----------------|--------|------------------------|-----------|-------------|-----------------|--------|-------------------------|
| 0 | 389.8 | | | | 3909 | 303.3 | 86.5 | 0.0221 | 0.0651×10^{-3} |
| 140 | 385.3 | 4.5 | 0.0321 | 0.707×10^{-3} | 4183 | 298.0 | 91.8 | .0219 | .0661 |
| 326 | 380.1 | 9.7 | .0298 | .0675 | 4427 | 292.3 | 97.5 | .0220 | .0681 |
| 604 | 375.7 | 14.1 | .0233 | .0868 | 4672 | 287.2 | 102.6 | .0220 | .0695 |
| 816 | 370.7 | 19.1 | .0234 | .0545 | 4942 | 281.9 | 107.9 | .0222 | .0709 |
| 1005 | 366.7 | 24.1 | .0240 | .0555 | 5277 | 273.1 | 116.7 | .0221 | .0752 |
| 1175 | 362.5 | 27.3 | .0232 | .0555 | 5584 | 266.9 | 122.9 | .0220 | .0774 |
| 1398 | 357.0 | 32.8 | .0235 | .0572 | 5867 | 260.8 | 129.0 | .0220 | .0803 |
| 1634 | 353.5 | 36.3 | .0222 | .0546 | 6154 | 253.7 | 136.1 | .0221 | .0846 |
| 1874 | 349.6 | 40.2 | .0215 | .0534 | 6398 | 247.4 | 142.4 | .0223 | .0890 |
| 2040 | 345.4 | 44.4 | .0218 | .0550 | 6631 | 241.5 | 148.3 | .0224 | .0937 |
| 2215 | 340.5 | 49.3 | .0223 | .0571 | 6853 | 235.5 | 154.3 | .0225 | .0994 |
| 2428 | 336.4 | 53.4 | .0219 | .0570 | 7089 | 229.7 | 160.1 | .0226 | .106 |
| 2605 | 332.7 | 57.1 | .0219 | .0578 | 7294 | 223.7 | 166.1 | .0228 | .114 |
| 2839 | 328.3 | 61.0 | .0215 | .0574 | 7542 | 218.3 | 171.5 | .0227 | .122 |
| 3027 | 325.2 | 64.6 | .0213 | .0577 | 7806 | 213.0 | 176.8 | .0226 | .132 |
| 3201 | 321.0 | 68.8 | .0215 | .0589 | 8073 | 207.3 | 182.0 | .0225 | .146 |
| 3426 | 315.4 | 74.4 | .0217 | .0609 | 8404 | 202.8 | 187.0 | .0223 | .164 |
| 3711 | 309.3 | 80.5 | .0217 | .0623 | | | | | |

第二十一表

(Cat. I)

Exp. 8. (239°C)

 $p_2 = 405.7 \text{ mm.}$

6月8日 (1929)

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | $x(\text{mm.})$ | v | $0.434km$ | 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | $x(\text{mm.})$ | v | $0.434km$ |
|-----------|-------------|-----------------|-----|-----------|-----------|-------------|-----------------|------------------------|------------------------|
| 0 | 405.7 | | | | 727 | 401.0 | 4.7 | 0.646×10^{-2} | 0.136×10^{-4} |

—(原 報)—

(李泰主) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (69)

| | | | | | | | | | |
|------|-------|------|------------------------|------------------------|-------|-------|-------|------------------------|-------------------------|
| 727 | 401.0 | 4.7 | 0.646×10^{-2} | 0.136×10^{-4} | 9100 | 373.4 | 32.3 | 0.353×10^{-2} | 0.0821×10^{-1} |
| 1712 | 398.2 | 7.5 | .438 | .0946 | 10523 | 368.5 | 37.2 | .354 | .0834 |
| 2591 | 395.4 | 10.3 | .398 | .0849 | 11681 | 364.1 | 41.6 | .356 | .0850 |
| 3209 | 393.7 | 12.0 | .374 | .0813 | 15495 | 351.7 | 54.0 | .348 | .0866 |
| 3979 | 391.5 | 14.2 | .357 | .0789 | 20301 | 333.8 | 71.9 | .354 | .0936 |
| 5382 | 386.1 | 19.6 | .364 | .0814 | 24751 | 316.9 | 83.8 | .359 | .101 |
| 6835 | 381.5 | 24.2 | .354 | .0805 | 31562 | 295.0 | 110.7 | .351 | .109 |
| 8153 | 377.1 | 28.6 | .351 | .0810 | 45286 | 261.3 | 144.4 | .389 | .119 |

此處にて中止す

第二十二表

(Cat. 1)

Exp. 9 (266°C)

 $p_0 = 391.9 \text{ mm.}$

6月9日(1929)

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x_1 (mm.) | v | 0.434 km | 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434 km |
|-----------|-------------|----------------|------------------------|------------------------|-----------|-------------|--------------|------------------------|-------------------------|
| 0 | 391.9 | | | | 3570 | 286.9 | 105.0 | 0.294×10^{-1} | 0.0934×10^{-1} |
| 150 | 384.2 | 7.7 | 0.513×10^{-1} | 0.113×10^{-3} | 3777 | 280.9 | 111.0 | .294 | .0961 |
| 353 | 379.9 | 12.0 | .340 | .776 | 3965 | 274.9 | 117.0 | .295 | .0995 |
| 526 | 375.4 | 16.5 | .314 | .0717 | 4166 | 268.1 | 123.8 | .297 | .104 |
| 1042 | 361.9 | 30.0 | .319 | .0690 | 4294 | 261.3 | 130.6 | .304 | .111 |
| 1342 | 353.0 | 38.9 | .290 | .0715 | 4600 | 255.0 | 136.0 | .298 | .113 |
| 1549 | 346.8 | 45.1 | .291 | .0731 | 4828 | 248.7 | 143.2 | .296 | .118 |
| 1732 | 340.3 | 51.6 | .298 | .0766 | 5031 | 242.2 | 149.7 | .298 | .125 |
| 1952 | 334.2 | 57.5 | .296 | .0776 | 5234 | 236.2 | 155.7 | .297 | .121 |
| 2114 | 330.2 | 61.7 | .291 | .0776 | 5409 | 230.4 | 161.5 | .299 | .140 |
| 2364 | 322.1 | 69.8 | .295 | .0809 | 5613 | 224.3 | 167.6 | .299 | .150 |
| 2574 | 316.5 | 75.4 | .293 | .0819 | 5829 | 219.6 | 172.3 | .296 | .158 |
| 2786 | 310.7 | 81.2 | .291 | .0833 | 6024 | 213.8 | 178.1 | .296 | .173 |
| 2998 | 303.0 | 88.9 | .297 | .0876 | 6316 | 208.2 | 183.7 | .291 | .191 |
| 3217 | 297.6 | 94.3 | .293 | .0886 | 6539 | 204.6 | 187.8 | .287 | .209 |
| 3400 | 292.3 | 99.6 | .293 | .0966 | 6940 | 203.4 | 188.5 | .272 | .205 |

(70) (李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

第二十三表

(Cat. I)

Exp. 10 (267.5°)

 $p_0 = 404.0 \text{ mm.}$

6 月 11 日 (1929)

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.424 km | 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.424 km |
|-----------|-------------|--------------|--------|-------------------------|-----------|-------------|--------------|--------|------------------------|
| 0 | 404.0 | | | | 3132 | 298.3 | 105.7 | 0.0327 | 0.103×10^{-3} |
| 234 | 393.9 | 10.1 | 0.0432 | 0.0940×10^{-3} | 3331 | 291.0 | 113.0 | 0.0329 | .107 |
| 373 | 389.0 | 15.0 | .0402 | .0895 | 3570 | 284.5 | 119.5 | .0335 | .109 |
| 678 | 379.9 | 24.1 | .0355 | .0811 | 3773 | 277.1 | 126.9 | .0336 | .155 |
| 845 | 371.0 | 33.0 | .0391 | .0816 | 4040 | 267.0 | 137.0 | .0339 | .122 |
| 1137 | 362.1 | 41.9 | .0369 | .0910 | 4232 | 260.9 | 143.1 | .0338 | .126 |
| 1398 | 353.6 | 50.4 | .0361 | .0891 | 4490 | 251.1 | 152.9 | .0341 | .137 |
| 1658 | 345.5 | 58.5 | .0353 | .0894 | 4770 | 241.6 | 162.4 | .0340 | .148 |
| 1916 | 337.4 | 66.6 | .0348 | .0906 | 5051 | 232.9 | 171.1 | .0339 | .172 |
| 2152 | 329.0 | 75.0 | .0349 | .0936 | 5278 | 224.2 | 179.8 | .0341 | .182 |
| 2419 | 321.0 | 83.0 | .0343 | .0950 | 5703 | 216.0 | 188.0 | .0330 | .279 |
| 2667 | 312.7 | 91.3 | .0342 | .0979 | 5999 | 212.0 | 192.0 | .0320 | .508 |
| 2900 | 305.8 | 98.2 | .0339 | .0997 | 6411 | 210.5 | 193.5 | .0302 | .586 |

(B) 階段反應と温度との關係

第九圖は前掲の第十二——十四表を v, km につき圖示せるものにして分數次反應直線のなす角度は第一圖のそれよりも稍急なるを見る。(尚ほ後出の第二十一圖に於ける $V(251^\circ)$ 及 $V(265^\circ)$ 兩直線を比較参照)

此の事は Cat. III に就いて得たる第十圖 (前報, 第二十九, 三十一, 三十三, 三十四表) によりもつと明確に現はれて居るのであつて温度を 260°C (Exp.8) より 270°C (Exp.3), 280°C (Exp.5) 290°C (Exp.7) にすることによつて其のなす角が漸次大になることが解る。此處に於て Exp.7 (290°) は此圖の原點を $km = 0.20$ $v = 1.20$ としたのである。尚ほ此圖によつて解ることは反應初期に現る一次反應直線の km 値が温度を高くすることによつて漸次大になることである。

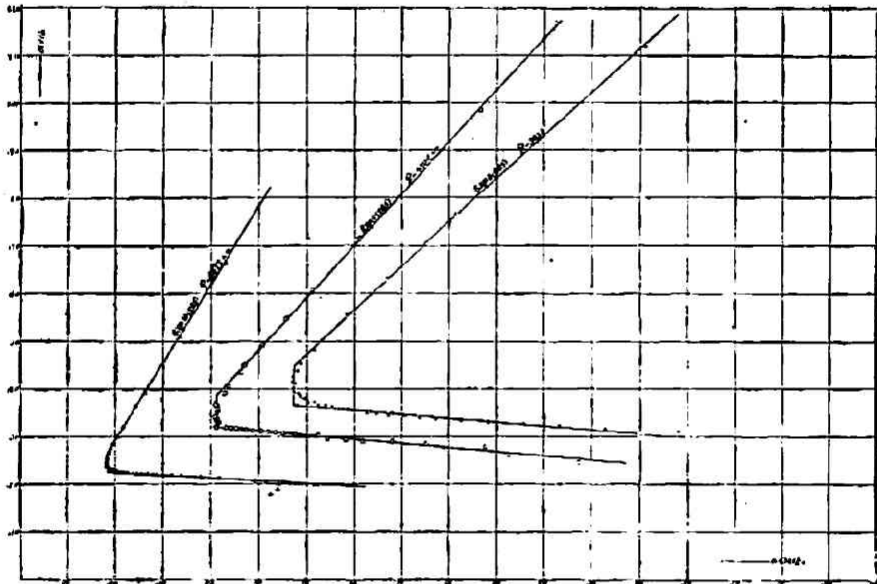
- 1) Cat. III に於ても反應初期に於て抑制型及一次型反應が起きて居る様に思はれるが簡單の爲に之れを一次反應としたのである。(併しそれは殆んど無視してもよい程最初より分數次的に進行するのである。

〔3〕 觸媒の活性度を變へて測定せる結果

(A) 毒作用

吾人は此反應の研究中觸媒の活性度が原因不明の或る毒作用によりて急激に減少する事を認めたのである。例へば Cat. II に就いて何回測定しても第十一圖の

第 九 圖
(Cat. V)



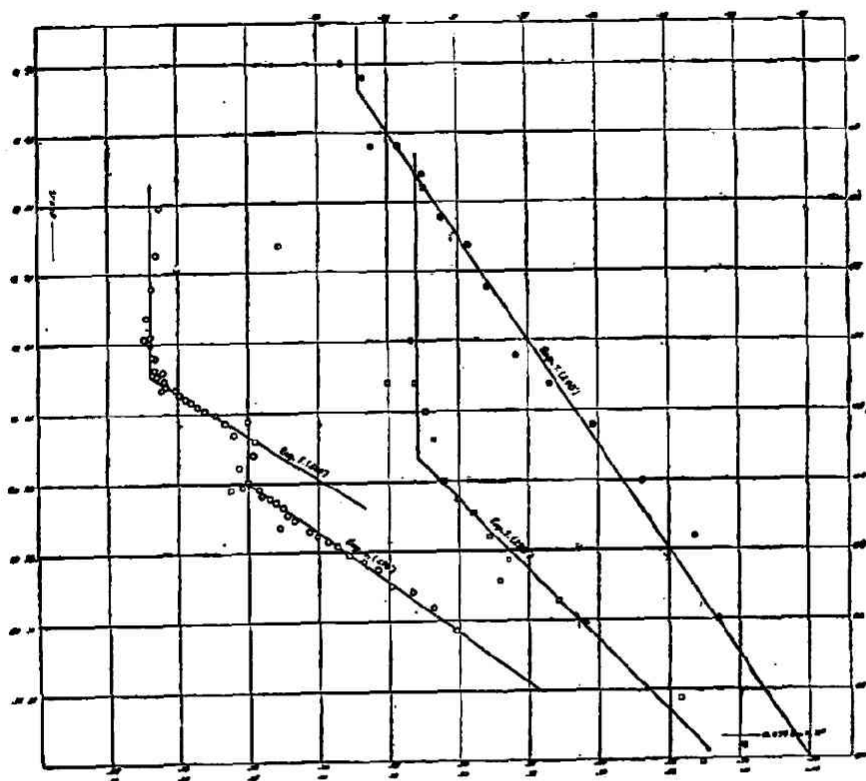
II, Exp 2 (前報第八表) 線にて示せる様な活性度を有せるものが或原因不明の毒作用によりて II*Exp1' (前報第十三表) の様に活性度を減するのである。

又, Cat. III についても III Exp. 9 (第二十匹表) の如きものが III*Exp.1' (前報第十五表) の様になつた。又, Cat. V に就いては V Exp. 10 (第十四表) の如きものが V Exp. 11 (第二十五表) の如くなつたのである。

- 1) 此表に於て km 値は計算の間違であつて次に夫々の眞の値を列記する。
(上より順々に下へ) 0.189 $\times 10^{-3}$, 159 .165 .167 .174 .164 .178 .186 .192 .195 .202
.206 .215 .219 .226 .233 .240 .248 .255 .265 .277 .287 .303 .315.

(72) (李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

第 十 圖
(Cat. III)

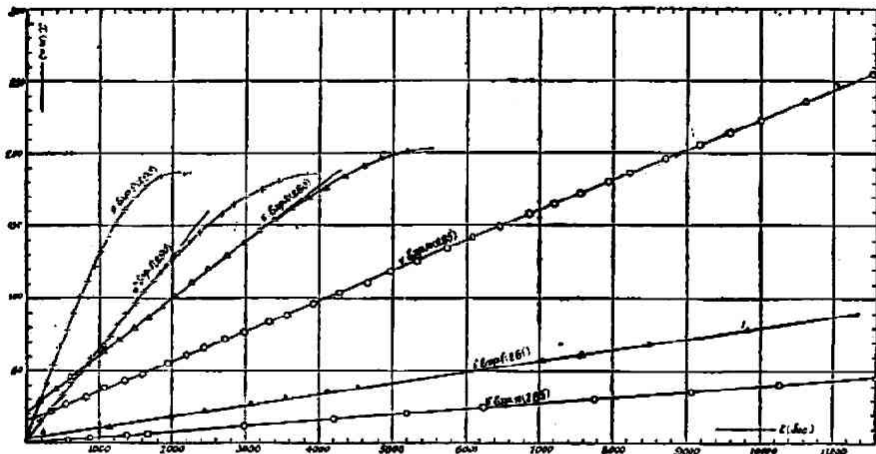


之等のものにつき $\log k$ の関係を圖示せるものが第十二圖である。此の圖によりて吾人は次の如き面白い現象を知ることが出来る。

(a) Cat. II について 被毒前に三段的進行型をとれるものが被毒後は抑制型が消滅して反應初期より一次的に進行し次に分數次型となる。而して分數次型直線は兩者相並行する。

(b) Cat. V について これも三段的に進行せるものが被毒後は反應初期より分數次型的に進行し然もそれは前者のそれと平行する。

第 十 一 圖
(Cat. II, II,* III, III,* V)



第二十四表

(Cat. III)

Exp. 9. (290°C)

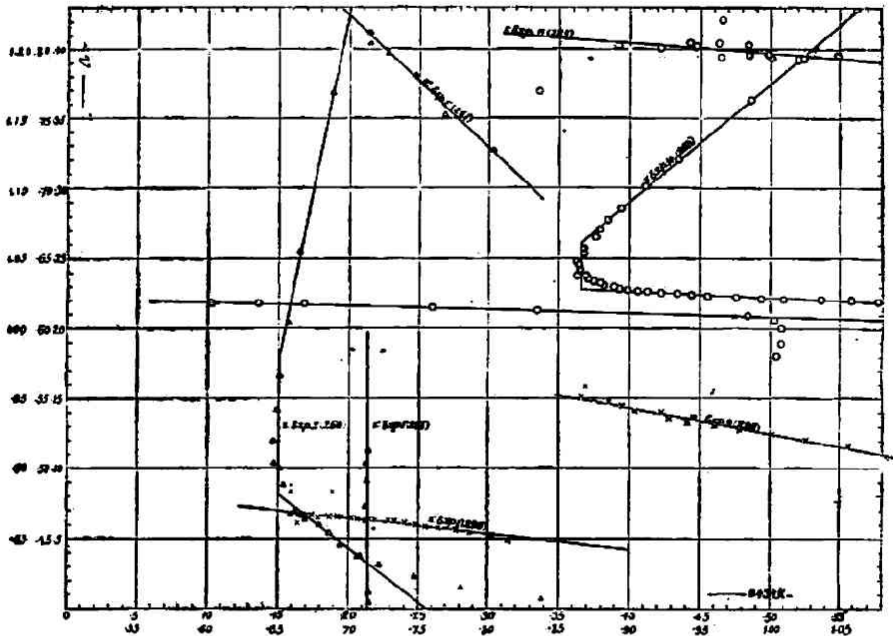
 $p_0 = 400.8 \text{ mm.}$

8 月 5 日 (1929)

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | $0.434 km$ | 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | $0.434 km$ |
|-----------|-------------|--------------|-------|------------------------|-----------|-------------|--------------|-------|------------------------|
| 0 | 400.8 | | | 0.474×10^{-2} | 928 | 278.5 | 122.3 | 0.132 | 0.441×10^{-3} |
| 78 | 384.5 | 16.3 | 0.209 | .369 | 1023 | 268.2 | 132.6 | .130 | .460 |
| 172 | 372.5 | 28.3 | .158 | .366 | 1124 | 258.5 | 142.3 | .127 | .478 |
| 273 | 359.5 | 41.3 | .151 | .375 | 1226 | 249.0 | 151.8 | .124 | .502 |
| 363 | 346.8 | 54.0 | .149 | .386 | 1339 | 240.0 | 160.8 | .120 | .526 |
| 450 | 334.7 | 66.1 | .147 | .395 | 1469 | 231.0 | 169.8 | .116 | .556 |
| 543 | 322.7 | 78.1 | .144 | .404 | 1644 | 222.5 | 173.3 | .108 | .582 |
| 638 | 311.1 | 89.7 | .141 | .423 | 1834 | 216.8 | 184.0 | .100 | .593 |
| 723 | 299.8 | 101.0 | .140 | .423 | 2156 | 215.2 | 185.6 | .0861 | .525 |
| 828 | 289.0 | 111.8 | .135 | .441 | | | | | |

—(原 報)—

(74) (李泰生) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

第十二圖
(Cat. II, II,* III, III,* V)

(c) Cat. III について 被毒前に於ても殆んど最初より分數次的に進行せるものが被毒後に於ては正確に始めより、分數次的 (寧ろ、零次的) に進行し兩直線は相並行する。

此の圖に於て各實驗の座標の取り方は次の様である。

| | |
|--|---|
| II, Exp. 2 ($0.434km \times 10^3, v \times 10$) | II* Exp. 1' ($0.434km \times 10^4, v \times 10^3$) |
| III, Exp. 9 ($0.434km \times 10^3, v$) | III* Exp. 1' ($0.434km \times 10^3, v \times 10$) |
| V, Exp. 10 ($0.424km \times 10^4, v \times 10$) | V, Exp. 11 ($0.434km \times 10^5, v \times 10^2$) |

而して圖示の都合上 II* Exp. 1' 及 V, Exp. 10. の分數次型直線部は折り返して示したる部分もある。(第十二圖参照)

(李泰生) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (75)

第二十五表

(Cat. V)

Exp.11. (265°C)

 $p_0 = 387.0 \text{ mm.}$

3月12日(1930)

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434 km | 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434 km |
|-----------|-------------|--------------|------------------------|-------------------------|-----------|-------------|--------------|------------------------|-------------------------|
| 0 | 387.0 | | | | 6248 | 361.8 | 25.2 | 0.403×10^{-3} | 0.0984×10^{-4} |
| 568 | 384.9 | 2.1 | 0.370×10^{-3} | 0.0836×10^{-3} | 7756 | 356.4 | 30.6 | .395 | .0964 |
| 869 | 383.5 | 3.5 | .403 | .0892 | 9060 | 351.1 | 35.9 | .396 | .0985 |
| 1377 | 381.2 | 5.8 | .421 | .0966 | 10261 | 346.3 | 40.7 | .397 | .0998 |
| 1671 | 380.3 | 6.7 | .401 | .0922 | 11605 | 341.3 | 45.7 | .394 | .101 |
| 2992 | 374.9 | 12.1 | .404 | .0943 | 12819 | 336.7 | 50.3 | .392 | .102 |
| 2403 | 370.1 | 16.9 | .402 | .0947 | 14100 | 331.2 | 55.8 | .396 | .105 |
| 5193 | 366.0 | 21.0 | .404 | .0963 | | | | | |

此處にて中止す

第二十六表

(Cat. VIII)

Exp.5 (265°C) $p_0' = 370.5 \text{ mm}$ $p_0'' = 189.9 \times 2 = 379.8 \text{ mm.}$ 2月18日(1931) $p_0 = 375.2 \text{ mm.}$

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434 km | 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434 km |
|-----------|-------------|--------------|-------|------------------------|-----------|-------------|--------------|--------|------------------------|
| [8] | 369.5 | | | | 1387 | 267.4 | 107.8 | 0.0777 | 0.268×10^{-3} |
| 89 | 360.0 | 15.2 | 0.171 | 0.411×10^{-3} | 1475 | 263.4 | 111.8 | .0758 | .267 |
| 169 | 349.3 | 25.9 | .153 | .382 | 1577 | 258.7 | 116.5 | .0739 | .267 |
| 251 | 340.8 | 34.4 | .137 | .350 | 1668 | 254.6 | 120.6 | .0723 | .268 |
| 334 | 332.7 | 42.5 | .127 | .333 | 1773 | 250.5 | 124.7 | .0703 | .268 |
| 421 | 325.4 | 49.8 | .118 | .318 | 1875 | 246.6 | 128.6 | .0686 | .268 |
| 507 | 318.8 | 56.4 | .111 | .306 | 1978 | 242.5 | 132.7 | .0671 | .270 |
| 621 | 310.6 | 64.6 | .104 | .295 | 2123 | 236.9 | 138.3 | .0651 | .273 |
| 745 | 302.1 | 73.1 | .0981 | .288 | 2284 | 231.2 | 144.0 | .0630 | .277 |
| 860 | 295.6 | 79.6 | .0926 | .277 | 2394 | 227.9 | 147.3 | .0615 | .279 |
| 956 | 289.7 | 85.5 | .0894 | .276 | 2508 | 224.3 | 150.9 | .0602 | .282 |
| 1047 | 284.4 | 90.8 | .0867 | .274 | 2652 | 219.9 | 155.3 | .0586 | .288 |
| 1155 | 278.5 | 96.7 | .0837 | .272 | 2768 | 216.6 | 158.6 | .0573 | .293 |
| 1272 | 272.7 | 102.5 | .0806 | .270 | 2942 | 212.4 | 162.8 | .0553 | .299 |

—(原 報)—

(76) (李泰圭) 還元ニツテルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

| | | | | | | | | | |
|------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|------|
| 3085 | 208.9 | 166.3 | .0539 | .306 | 4355 | 193.9 | 181.3 | .0416 | .338 |
| 3199 | 206.0 | 169.2 | .0529 | .314 | 4621 | 193.4 | 181.8 | .0393 | .327 |
| 3340 | 203.6 | 171.3 | .0514 | .320 | 5084 | 192.7 | 182.5 | .0359 | .308 |
| 3459 | 201.5 | 173.7 | .0502 | .327 | 5613 | 192.1 | 183.1 | .0326 | .289 |
| 3612 | 199.0 | 176.2 | .0488 | .337 | 6662 | 191.5 | 183.7 | .0276 | .253 |
| 3788 | 196.4 | 178.8 | .0472 | .351 | 8444 | 190.7 | 184.5 | .0218 | .211 |
| 4000 | 194.4 | 180.8 | .0452 | .360 | | 189.9 | 185.3 | | |

第二十七表

(Cat. VIII)

Exp. 7. (264°C) $p_c' = 159.3 \text{ mm.}$ $p_o'' = 79.0 \times 2 = 158.0 \text{ mm.}$ 2月20日 (1931) $p_o = 158.7 \text{ mm.}$

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434km | 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434km |
|-----------|-------------|--------------|------------------------|------------------------|-----------|-------------|--------------|------------------------|------------------------|
| [6] | 159.0 | | | | 3096 | 100.3 | 58.4 | 0.189×10^{-1} | 0.187×10^{-3} |
| 211 | 151.8 | 6.9 | 0.327×10^{-1} | 0.187×10^{-3} | 3280 | 98.6 | 60.1 | .183 | .188 |
| 345 | 148.0 | 10.7 | .310 | .181 | 3493 | 96.7 | 62.0 | .178 | .189 |
| 460 | 145.0 | 13.7 | .298 | .178 | 3732 | 94.5 | 65.0 | .174 | .196 |
| 584 | 142.4 | 16.3 | .279 | .171 | 3940 | 92.6 | 66.1 | .168 | .197 |
| 689 | 139.7 | 19.0 | .276 | .172 | 4092 | 91.5 | 67.2 | .164 | .199 |
| 810 | 137.0 | 21.7 | .268 | .171 | 4224 | 90.5 | 68.2 | .161 | .201 |
| 912 | 139.7 | 24.0 | .263 | .171 | 4396 | 89.4 | 69.3 | .158 | .204 |
| 1012 | 132.6 | 26.1 | .258 | .171 | 4556 | 88.4 | 70.3 | .154 | .207 |
| 1108 | 130.6 | 28.1 | .254 | .171 | 4740 | 86.9 | 71.8 | .151 | .215 |
| 1233 | 128.4 | 31.2 | .253 | .173 | 4873 | 86.5 | 72.2 | .148 | .214 |
| 1340 | 126.2 | 32.5 | .243 | .171 | 5018 | 85.6 | 73.1 | .146 | .220 |
| 1467 | 122.9 | 35.8 | .244 | .178 | 5177 | 84.8 | 73.9 | .143 | .225 |
| 1608 | 121.3 | 37.4 | .233 | .170 | 5341 | 84.3 | 74.4 | .139 | .226 |
| 1709 | 119.6 | 39.1 | .229 | .170 | 5524 | 83.3 | 75.4 | .136 | .236 |
| 1826 | 117.6 | 41.1 | .225 | .173 | 5720 | 82.5 | 76.2 | .133 | .245 |
| 1975 | 115.4 | 43.3 | .219 | .173 | 5841 | 82.4 | 76.3 | .131 | .242 |
| 2118 | 113.1 | 45.6 | .215 | .175 | 6121 | 81.6 | 77.1 | .126 | .253 |
| 2247 | 111.3 | 47.4 | .211 | .176 | 6505 | 80.7 | 78.0 | .120 | .272 |
| 2371 | 109.4 | 49.3 | .208 | .178 | 6871 | 80.5 | 78.2 | .114 | .263 |
| 2483 | 107.6 | 51.1 | .206 | .181 | 7160 | 81.0 | 77.7 | .109 | .235 |
| 2607 | 106.0 | 52.7 | .202 | .182 | 7813 | 79.7 | 79.0 | .101 | .302 |
| 2761 | 104.0 | 54.7 | .198 | .184 | 8352 | 79.4 | 79.3 | .0927 | .374 |
| 2950 | 101.7 | 57.0 | .193 | .187 | | 79.0 | | | |

—(原 報)—

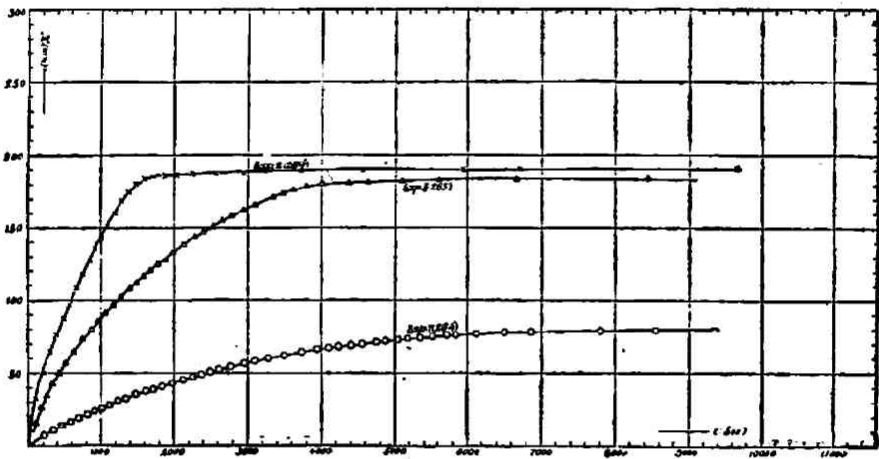
(李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (77)

然らば此毒作用の原因は如何なるものであらうか、之には種々の因子が考へられるが、其本體の如何は暫く措いて考ふるも毒によりて階段反應の一部が階段的に破壊されることは事實である。尚ほ此毒作用の原因並びに人工的施毒による研究結果は次報に譲らうと思ふ。

(B) 熱 處 理

次の結果は Cat VIII を熱處理によりて其活性度を變へて測定せるものである。

第 十 三 圖
(Cat. VIII)

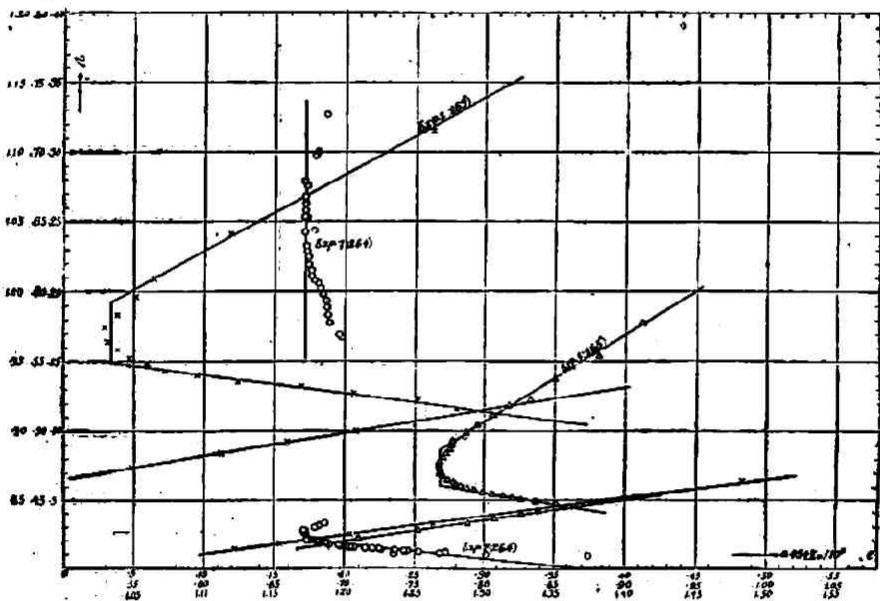


第十三圖 Exp. 2 (第十五表) の如き活性度を有せるものを眞空に引きながら、約5時間 343°C に保つ。然る後に 265°C に冷却して測定せる結果が Exp. 5 (第二十六表) である。之れを更に眞空にして 510°C に保つこと6時間にして然る後に 264°C に冷却して測定せるものが Exp. 7 (第二十七表) である。此の圖によりて觸媒の活性度は熱處理によりて減少されたる事が理解される。之等の結果につき v と km の關係を圖示せるものが第十四圖である。此圖によりて Exp. 5 は尚ほ三段的進行を示すが Exp. 7 は反應初期より一次的に進行することが解

(78) (李泰丰) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

る。此處に於て一次的直線部を明示せんが爲に Exp. 7 の垂直部は坐標を ($km \times 10^3$, $e \times 10$) としたのである。次になほ續いて高温度に熱處理を行はんとしたが不幸にして装置破損し其の目的を果すことが出来なかつた。熱處理によるより詳しく研究は目下實驗中なれば之は次報に報告されるであらう。上述の結果より見れば此方法によつても階段反應の一部が又階段的に破壊される事が判る。故により高き温度に於て十分なる熱處理を行へば必ずや反應初期より分數次的に進行する場合が生ずるであらうことが想像される。

第 十 四 圖
(Cat. VIII)



尙ほ第十四圖に於て特筆すべきは Exp. 2 及 Exp. 5 の反應終期に於ける正傾斜 (正の正切値を有する傾斜) の直線の生ずることである。斯る場合は今迄に無かつたのであるが、其傾向のある事は今迄の諸圖より直觀し得る事である (例、前報第五圖、第十四圖、本報第九、十二圖並びに以下の諸圖參照) 又 Exp. 7 に

(李泰生) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (79)

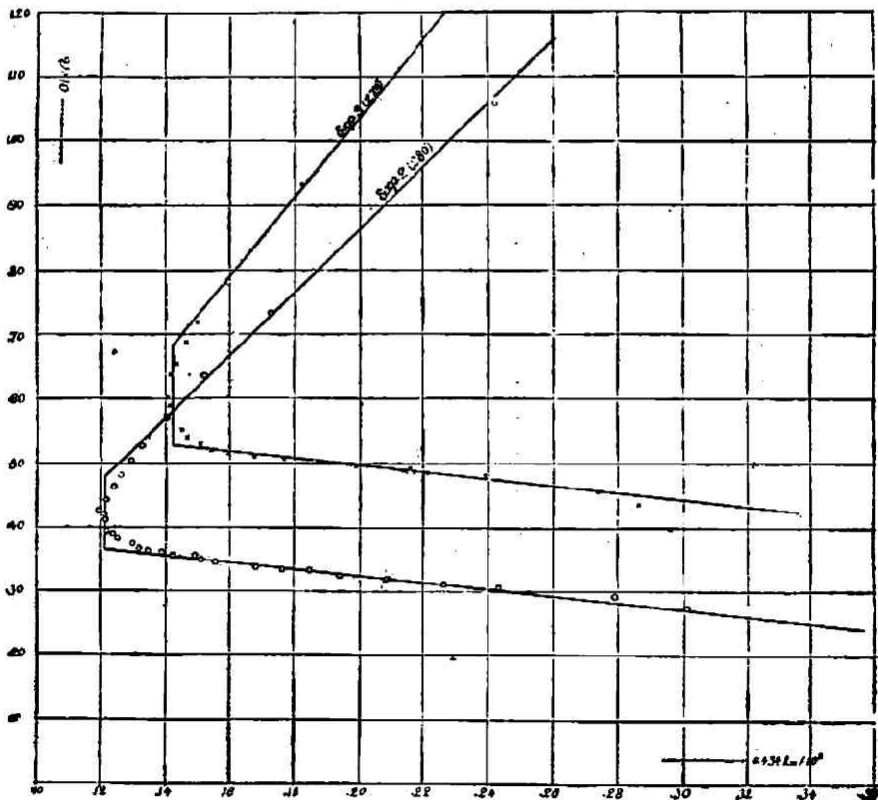
於ては此直線が現はれて居ない事は注意するに足る。

〔4〕 操作条件を變へて測定せる結果

(A) 反應生成物の存在に於ける測定結果

今迄の測定に於ては測定前の操作方法として Exp. 2 以下に於ては、先づガイ
スレル管の螢光が消ゆる迄眞空に引き、(最長3時間) 然る後に CO を詰めて、反
應速度を測定したのであるが、(前報 111 頁参照) 第十五圖 (Cat. VI'), の Exp. 3
(第二十九表) は Exp. 2 (第二十八表) の後、6 日放置したる後に反應生成物 CO₂

第 十 五 圖
(Cat. VI')



—(原 報)—

(80) (李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

の存在のまゝ更に CO を詰めて測定せるものである。之れによりて CO₂ が豫め存在して居ても Exp. 3 の示す如く三段的に進行する事が判る。

第二十八表

(Cat. VI.)

Exp. 2 (280°C)

 $p_0 = 205.7 \times 2 = 410.0 \text{ mm.}$

4 月 23 日 (1930)

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434 km | 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434 km |
|-----------|-------------|--------------|-------|------------------------|-----------|-------------|--------------|--------|------------------------|
| [11] | 303.1 | | | | 3811 | 269.3 | 140.7 | 0.0369 | 0.132×10^{-3} |
| 271 | 381.3 | 28.7 | 0.106 | 0.242×10^{-3} | 4000 | 264.3 | 145.7 | .0364 | .135 |
| 543 | 370.2 | 39.8 | .0733 | .173 | 4157 | 259.2 | 150.8 | .0363 | .139 |
| 743 | 363.0 | 47.0 | .0633 | .152 | 4347 | 254.4 | 155.6 | .0358 | .142 |
| 936 | 356.5 | 53.5 | .0572 | .140 | 4517 | 248.4 | 161.6 | .0358 | .149 |
| 1144 | 349.6 | 60.4 | .0528 | .133 | 4700 | 244.9 | 165.1 | .0351 | .151 |
| 1325 | 343.1 | 66.9 | .0505 | .129 | 4887 | 240.6 | 169.4 | .0347 | .156 |
| 1522 | 336.7 | 73.3 | .0482 | .126 | 5247 | 231.9 | 178.1 | .0339 | .168 |
| 1713 | 330.6 | 79.4 | .0464 | .124 | 5434 | 227.7 | 182.3 | .0336 | .176 |
| 1931 | 324.3 | 85.7 | .0444 | .122 | 5832 | 220.3 | 189.7 | .0325 | .193 |
| 2125 | 319.3 | 90.7 | .0427 | .119 | 6047 | 216.3 | 193.7 | .0320 | .208 |
| 2322 | 312.2 | 97.8 | .0421 | .121 | 6079 | 212.4 | 197.6 | .0310 | .226 |
| 2494 | 306.9 | 103.1 | .0413 | .122 | 6562 | 210.2 | 199.8 | .0305 | .243 |
| 2892 | 295.9 | 114.1 | .0395 | .122 | 6932 | 207.4 | 202.6 | .0292 | .279 |
| 3044 | 290.9 | 119.1 | .0391 | .124 | 7445 | 206.0 | 204.0 | .0274 | .311 |
| 3240 | 285.2 | 124.8 | .0384 | .126 | | 204.3 | 205.7 | | |
| 3609 | 274.5 | 135.5 | .0376 | .130 | | 205.0 | 205.0 | | |

6 日放置後の最終壓 216.4mm.

第二十九表

(Cat. VI.)

Exp. 3. (279°C)

 $p_0 = 252.5 \times 2 = 505.0 \text{ mm.}^{1)}$

4 月 29 日 (1930)

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434 km | 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434 km |
|-----------|-------------|--------------|-----|----------|-----------|-------------|--------------|-------|------------------------|
| [10] | 702.8 | | | | 133 | 691.7 | 29.7 | 0.223 | 0.408×10^{-3} |

1) $2(468.9 - 216.4) = 505.0 \text{ mm.}$ 此處に於て 216.4mm. は前實驗の終壓である。2) $505.0 + 216.4 = 721.4 \text{ mm.}$

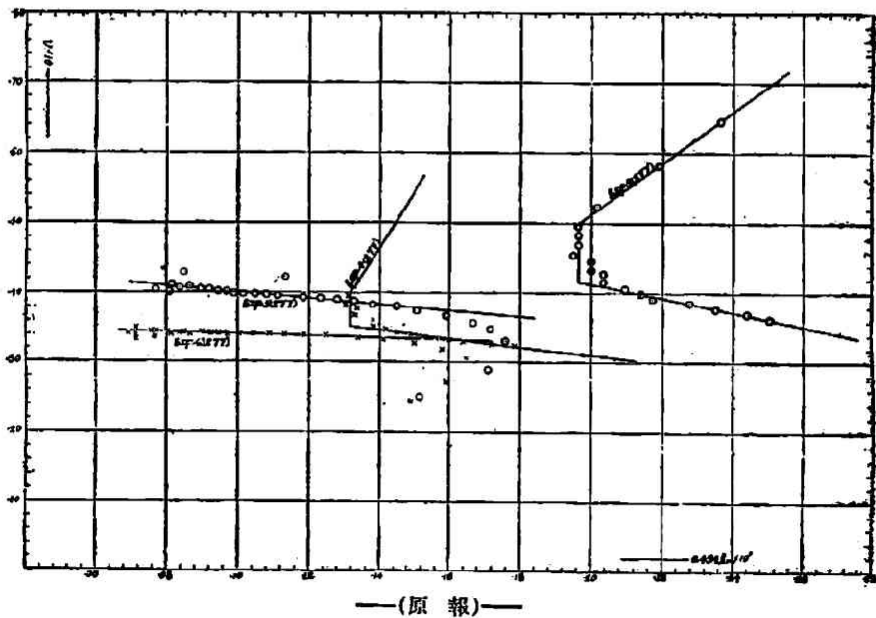
—(原・報)—

(李泰生) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (81)

| | | | | | | | | | |
|------|-------|-------|-------|-----------------------|------|-------|-------|-------|-----------------------|
| 295 | 681.3 | 40.1 | .126 | $.255 \times 10^{-3}$ | 3169 | 553.2 | 168.2 | .0531 | $.150 \times 10^{-3}$ |
| 451 | 673.0 | 48.4 | .107 | .205 | 3376 | 545.1 | 176.3 | .0522 | .154 |
| 619 | 663.6 | 57.8 | .0934 | .182 | 3561 | 537.1 | 184.3 | .0518 | .160 |
| 799 | 654.9 | 66.5 | .0832 | .166 | 3775 | 528.0 | 193.4 | .0512 | .167 |
| 951 | 647.1 | 74.3 | .0781 | .159 | 3989 | 518.9 | 202.5 | .0508 | .176 |
| 1157 | 638.1 | 83.3 | .0720 | .150 | 4167 | 511.1 | 210.3 | .0505 | .186 |
| 1291 | 632.4 | 89.0 | .0689 | .146 | 4391 | 502.9 | 218.5 | .0498 | .198 |
| 1515 | 622.1 | 99.3 | .0655 | .143 | 4599 | 494.8 | 226.6 | .0493 | .215 |
| 1723 | 613.0 | 108.4 | .0629 | .141 | 4895 | 486.0 | 235.4 | .0481 | .239 |
| 1977 | 602.1 | 119.3 | .0603 | .141 | 5329 | 477.7 | 243.7 | .0457 | .274 |
| 2143 | 594.9 | 126.5 | .0590 | .141 | 5652 | 475.0 | 246.4 | .0436 | .286 |
| 2351 | 586.8 | 134.6 | .0573 | .141 | 6612 | 471.7 | 249.7 | .0378 | .296 |
| 2718 | 571.1 | 150.3 | .0553 | .145 | | 468.9 | 252.5 | | |
| 2923 | 563.1 | 158.3 | .0542 | .147 | | | | | |

第 十 六 圖

(Cat, VI')



(82) (李泰圭) 還元ニツケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

第三十表

(Cat. V1%)

(A) Exp. 4. (277°C)

 $p_0 = 238.4 \text{ mm.}$

5月8日 (1930)

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | α (mm.) | v | 0.434km | 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | α | v | 0.434km |
|-----------|-------------|-------------------|--------|------------------------|-----------|-------------|----------|--------|------------------------|
| [9] | 238.4 | | | | 2316 | 209.4 | 79.0 | 0.0341 | 0.149×10^{-3} |
| 522 | 267.1 | 21.3 | 0.0408 | 0.133×10^{-3} | 2487 | 204.4 | 84.0 | .0338 | .153 |
| 646 | 262.9 | 25.5 | .0395 | .131 | 2641 | 199.9 | 88.5 | .0335 | .156 |
| 854 | 255.8 | 32.6 | .0382 | .130 | 2770 | 196.2 | 92.2 | .0333 | .160 |
| 1068 | 248.0 | 40.4 | .0378 | .134 | 2918 | 192.1 | 96.3 | .0330 | .164 |
| 1218 | 243.5 | 44.9 | .0369 | .133 | 3129 | 186.0 | 102.4 | .0327 | .172 |
| 1573 | 231.7 | 56.7 | .0361 | .138 | 3300 | 181.4 | 107.0 | .0324 | .178 |
| 1748 | 226.9 | 61.5 | .0352 | .138 | 3800 | 169.8 | 118.6 | .0312 | .198 |
| 1962 | 220.2 | 68.2 | .0348 | .142 | 4019 | 164.30 | 124.1 | | |
| 2135 | 215.0 | 73.4 | .0344 | .145 | | | | | |

此處にて壓力を加ふ

(B) Exp. 4' (277°C)

 $p_0 = 562.5 - 124.1 = 438.7 \text{ mm.}$

| | | | | | | | | | |
|------|-------|-------|--------|-------------------------|------|-------|-------|--------|-------------------------|
| 0 | 562.5 | | | | 3259 | 451.0 | 111.5 | 0.0342 | 0.0947×10^{-3} |
| 234 | 554.5 | 8.0 | 0.0342 | 0.0992×10^{-3} | 3466 | 444.3 | 118.2 | 0.341 | .0971 |
| 428 | 547.5 | 15.0 | .0351 | .0715 | 3689 | 436.6 | 125.9 | .0341 | .101 |
| 571 | 542.9 | 19.6 | .0343 | .0711 | 3913 | 428.9 | 133.6 | .0341 | .104 |
| 724 | 538.0 | 24.5 | .0338 | .0711 | 4157 | 420.7 | 141.8 | .0341 | .109 |
| 950 | 530.8 | 31.7 | .0334 | .0714 | 4395 | 413.1 | 149.4 | 0.340 | .113 |
| 1173 | 522.0 | 40.5 | .0345 | .0757 | 4623 | 405.3 | 157.2 | .0340 | .119 |
| 1345 | 516.1 | 46.4 | .0345 | .0770 | 4862 | 397.5 | 165.0 | .0339 | .125 |
| 1592 | 508.8 | 53.7 | .0337 | .0766 | 5224 | 387.0 | 175.5 | .0336 | .134 |
| 1845 | 499.2 | 63.3 | .0343 | .0802 | 5460 | 380.6 | 181.9 | .0333 | .141 |
| 2043 | 492.9 | 69.6 | .0341 | .0812 | 5707 | 373.2 | 189.3 | .0328 | .150 |
| 2233 | 486.0 | 76.5 | .0343 | .0835 | 6134 | 366.8 | 195.7 | .0319 | .158 |
| 2376 | 481.1 | 81.4 | .0343 | .0849 | 6614 | 361.1 | 201.4 | .0305 | .165 |
| 2460 | 472.7 | 83.8 | .0340 | .0867 | 7561 | 357.0 | 205.5 | .0272 | .159 |
| 2829 | 465.3 | 97.2 | .0344 | .0900 | 8519 | 355.1 | 207.4 | .0244 | .149 |
| 3075 | 457.2 | 105.3 | .0342 | .0924 | | 352.7 | 209.8 | | |

1) 此の値は實際に於ては測定不能なるが故に extrapolation で求めた。

—(原 報)—

(李泰生) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (83)

第三十一表

(Cat. VI)

(A) Exp. 5. (277°C)

 $p_0 = 246.6 \text{ mm.}$

5月9日 (1930)

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | $0.434/km$ | 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | $0.434/km$ |
|-----------|-------------|--------------|--------|------------------------|-----------|---------------------|--------------|--------|------------------------|
| [9] | 246.6 | | | | 1349 | 188.9 | 57.7 | 0.0428 | 0.203×10^{-3} |
| 121 | 238.8 | 7.8 | 0.0645 | 0.236×10^{-3} | 1499 | 184.4 | 62.2 | .0415 | .204 |
| 237 | 232.8 | 13.8 | .0582 | .219 | 1700 | 177.6 | 69.0 | .0406 | .210 |
| 386 | 226.4 | 20.2 | .0523 | .202 | 1844 | 173.0 | 73.6 | .0399 | .214 |
| 527 | 220.5 | 26.1 | .0495 | .196 | 1991 | 168.8 | 77.8 | .0391 | .218 |
| 646 | 215.4 | 31.2 | .0483 | .196 | 2164 | 163.0 | 83.6 | .0386 | .223 |
| 779 | 210.0 | 36.6 | .0470 | .197 | 2348 | 157.9 | 88.7 | .0378 | .235 |
| 900 | 205.7 | 40.9 | .0454 | .195 | 2529 | 153.1 | 93.5 | .0370 | .244 |
| 1032 | 197.9 | 48.7 | .0446 | .200 | 2674 | 149.7 | 96.9 | .0362 | .250 |
| 1241 | 192.9 | 53.7 | .0433 | .200 | 2910 | 145.5 ¹⁾ | 101.1 | | |

(此處にて増壓せり)

(B) Exp. 5' (277°C)

 $p_0 = 556.9 - 101.1 = 455.8 \text{ mm.}$

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | $0.434/km$ | 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | $0.434/km$ |
|-----------|-------------|--------------|--------|------------------------|-----------|-------------|--------------|--------|------------------------|
| 0 | 556.9 | | | | 3254 | 428.1 | 128.8 | 0.0326 | 0.112×10^{-3} |
| 156 | 550.6 | 6.3 | 0.0404 | 0.769×10^{-3} | 3462 | 420.5 | 146.4 | .0423 | .122 |
| 275 | 545.1 | 11.8 | .0429 | .0847 | 3668 | 412.8 | 144.1 | .0393 | .119 |
| 435 | 539.0 | 17.9 | .0412 | .0814 | 3872 | 405.0 | 151.9 | .0392 | .123 |
| 599 | 532.9 | 24.0 | .0401 | .0808 | 4089 | 397.3 | 159.6 | .0390 | .128 |
| 823 | 523.4 | 33.5 | .0407 | .0837 | 4304 | 390.1 | 166.8 | .0388 | .133 |
| 1057 | 513.7 | 43.2 | .0409 | .0864 | 4542 | 382.8 | 174.1 | .0383 | .138 |
| 1251 | 506.6 | 50.3 | .0402 | .0945 | 4756 | 375.7 | 181.2 | .0381 | .145 |
| 1477 | 497.1 | 59.8 | .0405 | .0896 | 5019 | 368.9 | 188.0 | .0375 | .151 |
| 1725 | 487.1 | 69.8 | .0405 | .0920 | 5316 | 361.5 | 195.4 | .0368 | .159 |
| 1966 | 477.8 | 79.1 | .0402 | .0943 | 5655 | 355.0 | 201.9 | .0357 | .167 |
| 2184 | 469.1 | 87.8 | .0402 | .0968 | 5925 | 350.9 | 206.0 | .0348 | .172 |
| 2417 | 460.5 | 96.4 | .0399 | .0988 | 6367 | 346.3 | 210.6 | .0331 | .176 |
| 2621 | 452.6 | 104.3 | .0398 | .101 | 7479 | 340.9 | 216.0 | .0289 | .171 |
| 2830 | 444.2 | 112.7 | .0398 | .105 | 8691 | 340.0 | 216.9 | .0250 | .152 |
| 3037 | 436.1 | 120.8 | .0398 | .108 | | | | | |

1) 此の値は實際に於ては測定不能なるが故に extrapolation で求めた。

— (原 報) —

(84) (李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

(B) 反應進行中に CO を更に増加せる場合

第十六圖に於て Exp. 4' (第三十表 B) 及 Exp. 5' (第三十一表 B) は夫々 Exp. 4 (第三十表 A) 及 Exp. 5 (第三十一表 A) の反應が十分に完結せず、略分數次型的に進行しつつある時に、之に更に新しき CO を詰めて測定せるものである。此の圖より次のことが分る。

反應進行中に CO の壓力を増加した時に、それは始めより分數次型(零次型を含む)的に進行して抑制型及一次型を示さない。

〔5〕 特殊なる場合

上述の如く此の反應は觸媒及操作の條件によりて四段或は三段的に、時には反

第三十二表

(Cat. IV)

Exp. 3. (280°C)

 $p_0 = 366.6 \text{ mm.}$

1月21日 (1930)

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434km | 時間 (mm.) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434km |
|-----------|-------------|--------------|--------|------------------------|-------------|-------------|--------------|--------|-------------------------|
| 0 | 366.6 | | | | 3833 | 285.9 | 80.7 | 0.0211 | 0.0658×10^{-3} |
| 171 | 358.3 | 8.3 | 0.0485 | 0.117×10^{-3} | 4117 | 281.0 | 85.6 | .0208 | .0664 |
| 397 | 352.4 | 14.2 | .0358 | .0862 | 4408 | 276.2 | 90.4 | .0205 | .0670 |
| 633 | 346.9 | 19.7 | .0311 | .0777 | 4683 | 271.6 | 95.0 | .0203 | .0677 |
| 849 | 341.1 | 25.5 | .0300 | .0768 | 4941 | 266.6 | 100.0 | .0202 | .0693 |
| 1133 | 335.6 | 31.0 | .0274 | .0711 | 5215 | 262.3 | 104.3 | .0200 | .0701 |
| 1426 | 330.4 | 36.2 | .0254 | .0671 | 5471 | 257.9 | 108.7 | .0199 | .0714 |
| 1668 | 324.7 | 41.9 | .0251 | .0675 | 5752 | 253.7 | 112.9 | .0196 | .0723 |
| 1962 | 319.1 | 47.5 | .0242 | .0664 | 6008 | 249.3 | 117.3 | .0195 | .0738 |
| 2254 | 313.8 | 52.8 | .0234 | .0656 | 6258 | 244.8 | 121.8 | .0195 | .0758 |
| 2557 | 308.4 | 58.2 | .0228 | .0648 | 6471 | 240.9 | 125.7 | .0194 | .0777 |
| 2850 | 303.3 | 63.3 | .0222 | .0646 | 6664 | 236.6 | 130.0 | .0195 | .0805 |
| 3131 | 298.4 | 68.2 | .0218 | .0646 | 6805 | 230.7 | 135.9 | .0197 | .0851 |
| 3554 | 290.5 | 76.1 | .0214 | .0646 | 7218 | 224.8 | 141.8 | .0197 | .0894 |

1) 前表脚註1)に等し

(李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (85)

| | | | | | | | | | |
|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|
| 7462 | 219.6 | 147.0 | .0197 | .0943 | 8453 | 196.4 | 170.2 | .0201 | .136 |
| 7693 | 214.1 | 152.5 | .0198 | .101 | 8713 | 191.3 | 175.3 | .0201 | .156 |
| 7971 | 206.8 | 159.8 | .0201 | .112 | 9133 | 189.1 | 177.5 | .0194 | .164 |
| 8128 | 201.1 | 165.5 | .0202 | .124 | | | | | |

第三十三表

(Cat. IV)

Exp. 4. (280°C)

 $p_0 = 416.9 \text{ mm.}$

1 月 22 日 (1930)

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | $0.434 km$ | 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | $0.434 km$ |
|-----------|-------------|--------------|--------|------------------------|-----------|-------------|--------------|--------|------------------------|
| 0 | 416.9 | | | | 6033 | 306.5 | 110.4 | 0.0183 | 0.543×10^{-4} |
| 201 | 409.0 | 7.9 | 0.0393 | 0.826×10^{-4} | 6324 | 301.4 | 115.5 | .0183 | .555 |
| 532 | 402.7 | 14.2 | .0267 | .575 | 6626 | 296.1 | 120.8 | .0182 | .568 |
| 895 | 396.0 | 20.9 | .0234 | .511 | 6917 | 291.2 | 125.7 | .0182 | .580 |
| 1212 | 391.0 | 25.9 | .0214 | .476 | 7190 | 286.0 | 130.9 | .0182 | .597 |
| 1569 | 385.0 | 31.9 | .0203 | .461 | 7459 | 281.0 | 135.9 | .0182 | .614 |
| 1915 | 378.9 | 38.0 | .0198 | .456 | 7764 | 276.1 | 140.8 | .0181 | .629 |
| 2264 | 372.8 | 44.1 | .0195 | .455 | 8060 | 271.4 | 145.5 | .0182 | .650 |
| 2614 | 366.8 | 50.1 | .0192 | .456 | 8240 | 266.7 | 150.2 | .0182 | .672 |
| 2931 | 360.9 | 56.0 | .0191 | .464 | 8457 | 262.1 | 154.8 | .0183 | .697 |
| 3261 | 355.0 | 61.9 | .0190 | .469 | 8810 | 255.7 | 161.2 | .0183 | .732 |
| 3574 | 349.1 | 67.8 | .0190 | .478 | 9153 | 249.0 | 167.9 | .0183 | .777 |
| 3895 | 343.4 | 73.5 | .0189 | .485 | 9547 | 242.7 | 174.2 | .0183 | .822 |
| 4232 | 338.5 | 78.4 | .0185 | .484 | 10007 | 232.5 | 184.4 | .0184 | .937 |
| 4535 | 332.9 | 84.0 | .0185 | .494 | 10432 | 224.3 | 192.9 | .0185 | .107 |
| 4877 | 327.4 | 89.5 | .0184 | .499 | 10722 | 218.7 | 198.2 | .0185 | .122 |
| 5167 | 321.9 | 95.0 | .0184 | .511 | 11057 | 214.9 | 202.0 | .0183 | .137 |
| 5462 | 316.8 | 100.1 | .0183 | .521 | 11406 | 213.0 | 203.9 | .0189 | 1.46 |
| 5746 | 311.6 | 105.3 | .0183 | .532 | | 20.92 | 207.7 | | |

第三十四表

(Cat. IV)

Exp. 5 (280°C)

 $p_0 = 382.9 \text{ mm.}$

1 月 23 日 (1930)

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | $0.434 km$ | 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | $0.434 km$ |
|-----------|-------------|--------------|-----|------------|-----------|-------------|--------------|-------|------------------------|
| 0 | 382.9 | | | | 244 | 374.9 | 8.5 | .0245 | 0.799×10^{-4} |

—(原 報)—

(86) (李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

| | | | | | | | | | |
|------|-------|-------|--------|------------------------|-------|-------|-------|--------|------------------------|
| 592 | 368.4 | 14.5 | 0.0245 | 0.578×10^{-4} | 6295 | 266.5 | 116.4 | 0.0182 | 0.636×10^{-4} |
| 925 | 362.4 | 20.5 | .0222 | .532 | 6631 | 262.1 | 120.8 | .0182 | .653 |
| 1259 | 356.8 | 26.1 | .0207 | .506 | 6843 | 257.8 | 125.1 | .0183 | .673 |
| 1606 | 350.8 | 32.1 | .0199 | .495 | 7084 | 253.8 | 129.1 | .0182 | .688 |
| 1912 | 345.1 | 37.8 | .0198 | .500 | 7399 | 248.0 | 134.9 | .0182 | .716 |
| 2251 | 339.1 | 43.8 | .0195 | .502 | 7680 | 242.3 | 140.6 | .0183 | .750 |
| 2564 | 333.5 | 49.4 | .0193 | .506 | 7911 | 238.2 | 144.7 | .0183 | .774 |
| 2876 | 328.4 | 54.5 | .0190 | .506 | 8218 | 233.4 | 149.5 | .0182 | .802 |
| 3193 | 322.8 | 60.1 | .0188 | .513 | 8512 | 228.0 | 154.9 | .0182 | .845 |
| 3512 | 317.2 | 65.7 | .0187 | .519 | 8793 | 223.1 | 159.8 | .0182 | .889 |
| 3822 | 311.6 | 71.3 | .0187 | .529 | 9096 | 217.5 | 165.4 | .0182 | .952 |
| 4152 | 307.0 | 75.9 | .0183 | .528 | 9298 | 213.7 | 169.2 | .0182 | 1.01 |
| 4441 | 302.2 | 80.7 | .0182 | .536 | 9559 | 208.6 | 174.3 | .0182 | 1.10 |
| 4759 | 297.1 | 85.8 | .0180 | .543 | 9769 | 203.3 | 179.6 | .0184 | 1.24 |
| 5024 | 292.4 | 90.5 | .0180 | .553 | 10206 | 198.5 | 184.4 | .0181 | 1.41 |
| 5262 | 287.3 | 95.6 | .0182 | .571 | 10409 | 196.4 | 186.5 | .0178 | 1.51 |
| 5539 | 282.6 | 100.3 | .0181 | .582 | | 195.6 | 187.3 | | |
| 5762 | 277.8 | 105.1 | .0182 | .600 | | 193.5 | 189.4 | | |
| 6009 | 273.5 | 109.4 | .0182 | .612 | | | | | |

第三十五表

(Cat. IV)

Exp. 6. (281°)

 $p_0 = 280.7 \text{ mm.}$

1月24日 (1930)

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434km | 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434km |
|-----------|-------------|--------------|--------|------------------------|-----------|-------------|--------------|--------|-------------------------|
| 0 | 280.7 | | | | 3426 | 213.1 | 67.6 | 0.0197 | 0.0833×10^{-3} |
| 188 | 273.1 | 7.6 | 0.0404 | 0.150×10^{-3} | 3788 | 204.3 | 76.4 | .0202 | .0902 |
| 502 | 265.9 | 14.8 | .0295 | .0964 | 4255 | 194.0 | 86.7 | .0199 | .0959 |
| 810 | 261.8 | 18.0 | .0233 | .0778 | 4727 | 187.5 | 93.2 | .0197 | .100 |
| 1120 | 255.1 | 25.6 | .0220 | .0780 | 5136 | 179.7 | 101.0 | .0197 | .108 |
| 1455 | 248.4 | 32.3 | .0222 | .0781 | 5465 | 173.8 | 106.9 | .0196 | .114 |
| 1778 | 242.2 | 38.5 | .0217 | .0784 | 5758 | 167.6 | 113.1 | .0196 | .124 |
| 2120 | 236.1 | 44.3 | .0209 | .0781 | 6121 | 160.5 | 120.2 | .0196 | .133 |
| 2410 | 230.3 | 50.4 | .0209 | .0801 | 6544 | 152.1 | 128.6 | .0197 | .256 |
| 2768 | 224.4 | 56.3 | .0203 | .0805 | 7057 | 145.0 | 135.7 | .0192 | .210 |
| 3097 | 218.6 | 62.1 | .0201 | .0820 | 7836 | 143.3 | 137.4 | .0174 | .213 |

—(原 報)—

(李泰圭) 還元ニツケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (87)

第三十六表

(Cat. IV)

Exp. 7. (25.9°C)

 $p_0 = 385.4 \text{ mm.}$

1月25日 (1930)

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434km | 間時 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434km |
|-----------|-------------|--------------|--------|------------------------|-----------|-------------|--------------|--------|------------------------|
| 0 | 385.4 | | | | 3980 | 260.9 | 124.5 | 0.0313 | 0.113×10^{-3} |
| 177 | 374.7 | 10.7 | 0.0605 | 0.141×10^{-3} | 4203 | 254.1 | 131.3 | .0312 | .119 |
| 441 | 365.4 | 20.0 | .0454 | .103 | 4466 | 247.8 | 137.6 | .0308 | .122 |
| 642 | 359.6 | 25.8 | .0402 | .0975 | 4708 | 241.8 | 143.6 | .0305 | .126 |
| 811 | 353.4 | 32.0 | .0395 | .0972 | 4962 | 235.7 | 149.7 | .0302 | .131 |
| 1099 | 344.9 | 40.5 | .0369 | .0932 | 5352 | 227.9 | 157.5 | .0294 | .133 |
| 1043 | 336.8 | 48.6 | .0362 | .0930 | 5624 | 221.7 | 163.7 | .0291 | .146 |
| 1579 | 328.3 | 57.1 | .0362 | .0966 | 5817 | 218.0 | 167.4 | .0288 | .152 |
| 1778 | 323.0 | 62.4 | .0351 | .0956 | 6161 | 214.7 | 170.7 | .0277 | .153 |
| 2004 | 314.9 | 70.5 | .0352 | .0987 | 6472 | 210.9 | 174.5 | .0270 | .158 |
| 2292 | 307.4 | 78.0 | .0340 | .0983 | 6809 | 207.0 | 178.4 | .0262 | .166 |
| 2480 | 302.9 | 82.5 | .0333 | .0979 | 7111 | 205.1 | 180.3 | .0254 | .168 |
| 2720 | 295.1 | 90.3 | .0332 | .101 | 7525 | 204.1 | 181.3 | .0241 | .163 |
| 2953 | 288.2 | 97.2 | .0330 | .103 | 8047 | 202.8 | 182.6 | .0227 | .159 |
| 3210 | 281.1 | 104.3 | .0325 | .106 | 8546 | 200.8 | 184.6 | .0216 | .161 |
| 3457 | 274.1 | 111.5 | .0322 | .108 | 9114 | 199.2 | 186.2 | .0204 | .162 |
| 3728 | 267.3 | 118.1 | .0316 | .111 | | 195.3 | 190.1 | | |

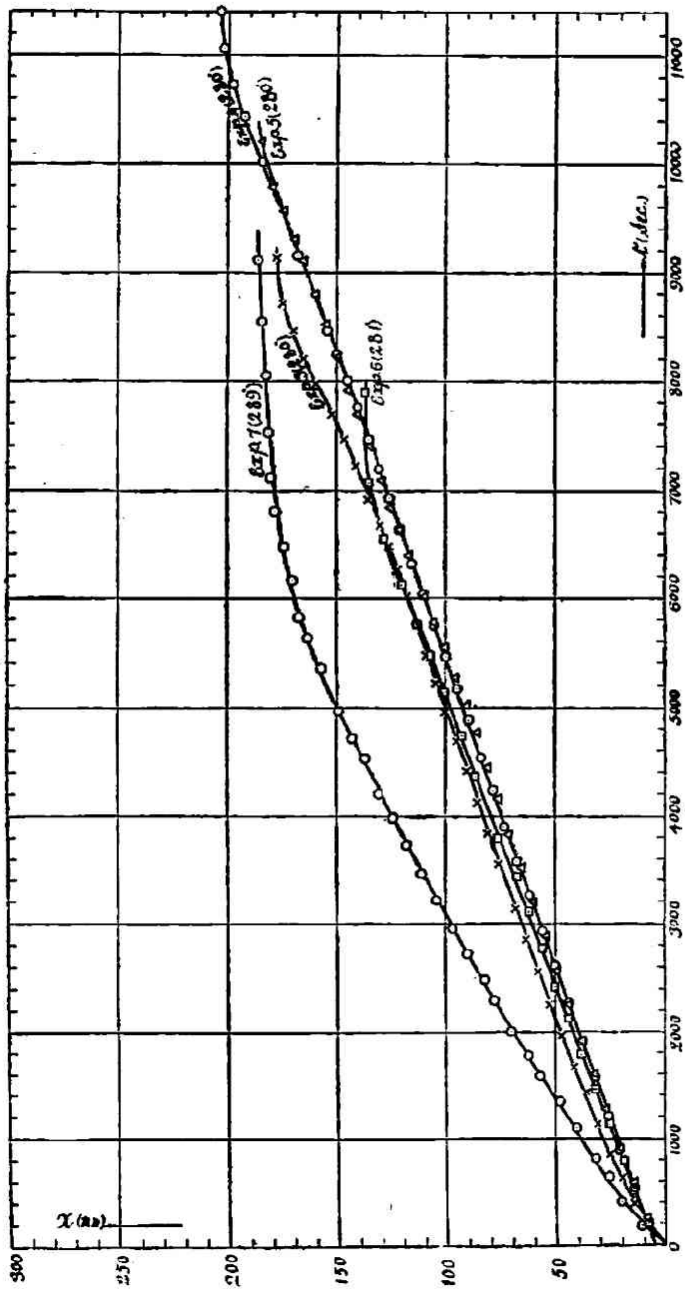
應初期より一次或は分數次的に進行し、又反應終期に至りて更に抑制型の現はれる場合がある。次には此以外の特殊な場合を挙げようと思ふ。

(A) 反應終期に於て反應速度の大となる場合

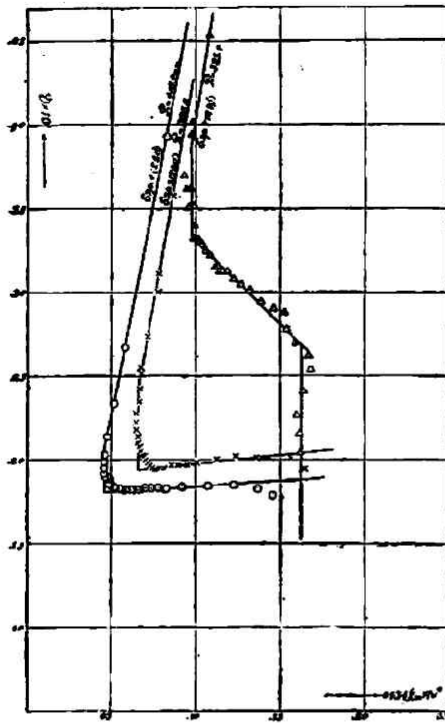
第十七圖は Cat. IV につきて得たる結果 (第三十二——三十六表) を $x-t$ に就いて圖示せるものである。

(88) (李泰丰) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

第 十 七 圖
(Cat. IV)



第 十 八 圖
(Cat.)IV



これによりて、此場合に反應速度は終期に至りて一段速くなりて然る後普通の如く減少する傾向があることが解る。斯る場合は今迄餘りに経験しなかつた所であつて、之に就いて $v-km$ 圖を書けば第十八圖の如く反應終期に於て正傾斜の直線をなすのである。

温度を高めて測定せる結果 Exp. 7 (289°) に於ては斯る異常性なく $x-t$ 圖は普通の如く進行するが $v-km$ 圖は第十八圖の如く反應終期に於て再び一次反應型の現はれるのは面白い事である。

(B) 抑制型のみ現はれる場合

吾人は尙ほ反應初期より終期に至る迄抑制型のみ現はれて居る場

合のあることを見た。

第十九圖に於て I Exp. 1 及 VIII Exp. 1 は夫々第三十七及三十八表を圖示せるものにして III* Exp. 2 及 Exp. 4 は前報第十七及十八表を圖示せるものである。此處に於て VIII Exp. 1 は此の圖の座標を $(0.434 \text{ km} \times 10^2, v)$ としたのである。之等のものは反應終期に至る迄よく抑制型的に進行する事が解る。然しながら III* Exp. 2 及 I Exp. 1 の反應終期に於て一次型の現はれんとする傾向があることは注目すべきである。

(90) (李泰丰) 還元ニツケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

第三十七表

(Cat. I)

Exp. 1 (223°C)

 $p_0 = 265.5 \text{ mm.}$

6月23日 (1923)

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434km | 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434km |
|-----------|-------------|--------------|-------|------------------------|-----------|-------------|--------------|--------|------------------------|
| 0 | 265.5 | | | | 1946 | 184.6 | 80.9 | 0.0416 | 0.210×10^{-3} |
| 112 | 252.0 | 13.5 | 0.121 | 0.416×10^{-3} | 2102 | 181.8 | 83.7 | .0399 | .206 |
| 187 | 246.3 | 19.2 | .103 | .364 | 2303 | 178.2 | 87.3 | .0380 | .202 |
| 273 | 240.3 | 25.2 | .0923 | .336 | 2510 | 174.7 | 90.8 | .0362 | .200 |
| 357 | 235.1 | 30.4 | .0852 | .317 | 2693 | 172.1 | 93.4 | .0348 | .197 |
| 500 | 228.2 | 34.3 | .0747 | .287 | 2812 | 170.2 | 95.3 | .0340 | .196 |
| 628 | 222.4 | 43.1 | .0685 | .271 | 2955 | 168.3 | 97.2 | .0328 | .194 |
| 754 | 216.9 | 48.6 | .0644 | .263 | 3150 | 166.0 | 99.5 | .0316 | .191 |
| 891 | 212.9 | 52.6 | .0590 | .246 | 3328 | 163.5 | 102.0 | .0306 | .191 |
| 991 | 209.4 | 56.1 | .0567 | .242 | 3558 | 161.0 | 104.5 | .0294 | .189 |
| 1122 | 205.1 | 60.4 | .0538 | .236 | 3788 | 158.3 | 107.2 | .0283 | .189 |
| 1256 | 201.0 | 64.5 | .0514 | .230 | 4014 | 156.1 | 109.4 | .0274 | .189 |
| 1394 | 197.1 | 68.4 | .0491 | .226 | 4236 | 153.9 | 111.6 | .0259 | .185 |
| 1550 | 194.4 | 71.1 | .0459 | .215 | 4656 | 151.8 | 113.7 | .0245 | .179 |
| 1672 | 190.5 | 75.0 | .0448 | .217 | 5137 | 150.1 | 115.4 | .0225 | .172 |
| 1798 | 187.6 | 77.9 | .0433 | .213 | 6472 | 151.0 | 114.5 | .0177 | .133 |

第三十八表

(Cat. VIII)

Exp. 1 (264°C)

 $p_0 = 325.1 \text{ mm.}$

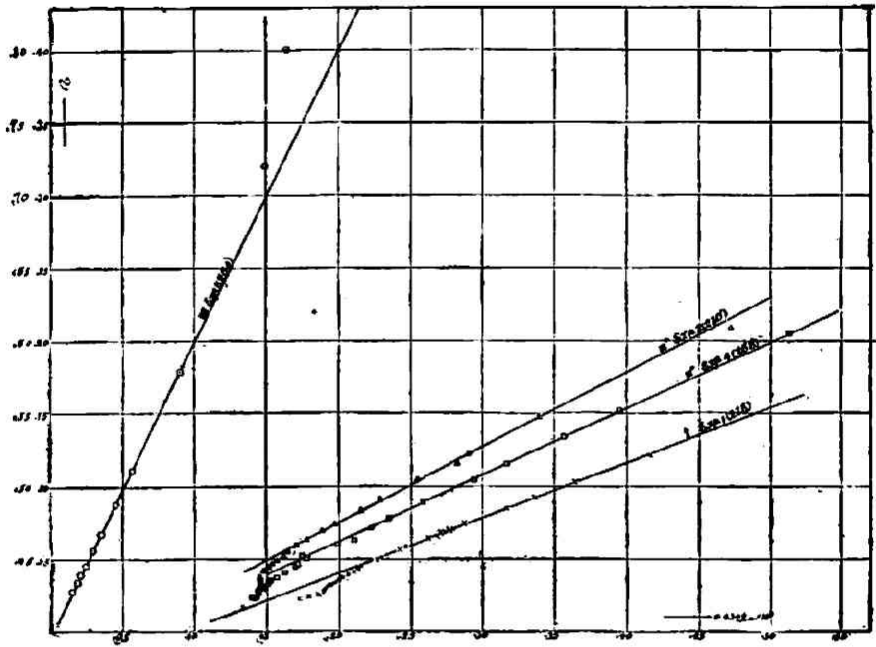
2月16日 (1931)

| 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434km | 時間 (秒) | 壓力 (mm.) | x (mm.) | v | 0.434km |
|-----------|-------------|--------------|-------|------------------------|-----------|-------------|--------------|--------|-------------------------|
| 0 | 325.1 | | | | 1868 | 199.0 | 126.1 | 0.0675 | 0.0348×10^{-3} |
| 122 | 260.0 | 65.1 | 0.534 | 0.182×10^{-2} | 2262 | 198.6 | 126.5 | .0559 | .0289 |
| 244 | 227.3 | 97.8 | .401 | .164 | 2794 | 197.8 | 127.3 | .0456 | .0238 |
| 358 | 210.1 | 115.0 | .321 | .149 | 3258 | 197.1 | 128.0 | .0393 | .0206 |
| 687 | 201.8 | 123.3 | .179 | .0898 | 3761 | 196.7 | 128.4 | .0341 | .0.80 |
| 1125 | 200.2 | 124.9 | .111 | .0565 | 4712 | 196.0 | 130.0 | .0276 | .0.47 |
| 1426 | 199.4 | 125.7 | .0881 | .0452 | | | | | |

—(原 報)—

第 十 九 圖

(Cat. I, II, *VIII)



II 理論的考察

上述の如き實驗事實は如何にして説明し得るか。前報に呈出せる理論はよく之等の事實を説明し得るや否やを茲に考察しようとする。

〔1〕 $v-km$ 圖と $p.$ との關係

(92) (李圭泰) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

(A) 抑制反應

吾人は反應初期に於ては抑制反應即ち (4') 式が適用される事を見た。之に (2) 及 (3) を代入して次式を得る。

$$v = \frac{1 + \frac{1}{2} b_1' p_0}{2 \left(\frac{1}{2} b_1' - b_1 \right)} km - \frac{1}{2} \beta_1 C_1 S \dots\dots\dots (8)$$

茲に於て C_1 は

$$C_1 = \frac{k_1}{b_1' \kappa} = \frac{\beta_1 b_1}{\frac{1}{2} b_1' - b_1}$$

にして同溫度に於ては一の恒數である。

(8) 式によりて同一溫度に於ては初壓 p_0 が大なる程此の抑制型直線のなす傾斜が急峻になり然もそれが v 軸を切る點は p_0 の如何に係らず同一なることが判る。即ち、同一溫度に於て p_0 を變へて測定せる場合に反應初期に現はれる抑制型直線は p_0 の如何に係らず v 軸上の一點に會することが要求される。此の二つの要求は實驗によつても證明し得られたのであつて、第一圖、第九圖及前報第十三、十四圖等によりて正しく明かである。

此時に之等の直線のなす角の正切が正なること及 v 軸を切る點が負なること等も理論の要求とよく一致する事は前報に報じた如くである。(前報 128 頁參照)

(B) 一次反應

次に一次反應の進行期間に於ては (5') 式が適用される。之に依りて p_0 の大なる程一次型直線の km 軸を切る點の km 値は小なる事が解る。之れも實驗と一致することにして上の諸圖の何れもが證明するものである。

(c) 分數次反應

- 1) 何となれば b_1 等は溫度の函數にして壓力に無關係な恒數であるからである。

(李泰生) 還元ニツケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (93)

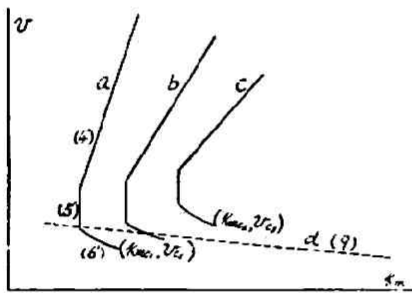
分數次反應の進行期間に於ては (6') 式が適用される。此の場合に $k_1' = 0$ 即ち Ni の活性中心に生成物なる C 原子が殆んど吸着されない場合には

$$v = \frac{-1}{2b_1} k_m + \frac{1}{2} \beta_1 R_1 S \dots\dots\dots (9)$$

となる。

此の式によりて分數次直線は p_0 の如何に係らず直線上に一致しなければならぬ事が要求される。之れは實驗結果と少々一致しない所であるが、決して理論の不備によるものではない。何となれば吾人の場合に於て此の期間に於ける v 及 k_m は初壓即ち p_0 から計算して居るが (9) 式は此の p_0 とは全然無關係の式であるからである。理解を容易ならしむる爲に之れを圖解的に示せば第二十圖の様になる。

第二十圖



a, b, c 等の曲線が $(k_{mc1} \ v_{c1})$ 等の點に於て愈々 (9) 式の如き進行型をとることになつても凡てが一つの直線 d の上には來ない。それは此の部分に於ける v, k_m を p_0 より計算したことによるのである。故に實驗直線は $(k_{mc1} \ v_{c1})$ 等の點を通りて d に並行する様な進行過程を辿るもの

と思はれる。

圖に於て (4'), (5'), (6') (9) 等は其の階段に適用される式の番號を示すもので之れによりて (4'), (5'), (6') は p_0 の函數であるが (9) は p_0 に無關係な式であることが判る。此所に於て (6') 式の如き階段は (9) 式の如き階段の前に現はれるもので、之れに $k_1' = 0$ なる條件を代入して (9) が誘導されたる事は上述の様である。

又、 $(k_{mc1} \ v_{c1})$ 等の點は (6') 式の如き過程より (9) 式の如き過程に移り變らんとする

(94) (李奉圭) 還元ニツケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

臨界點を示す。

故に實驗直線の方程式は

$$v - v_c = \frac{-1}{2b_1} (k_m - k_{mc}) \dots\dots\dots (10)$$

となる。此處に於て v_c は (6') により、

$$v_c = \frac{-1}{2|b_c' \beta_c|} k_{mc} + \frac{1}{2|b_c' \beta_c|} S \beta_c k_c \dots\dots\dots (11)$$

である。此處に於て $b_c'^*$, β_c , k_c 並びに b_c' , k_c 等は此臨界點に相當する活性中心の夫々の量を示す。

(11) を (10) に代入して

$$v = -\frac{1}{2b_1} k_m + \left(\frac{1}{2b_1} k_{mc} + \frac{1}{2} \beta_c [C_c] S - \frac{1}{2|b_c' \beta_c|} k_{mc} \right) \dots\dots\dots (12)$$

を得る、(3) により

$$|b_c' \beta_c| = \frac{\left| \frac{1}{2} b_c' - b_c \right|}{1 + \frac{1}{2} b_c' p_0}$$

なるが故に (12) は

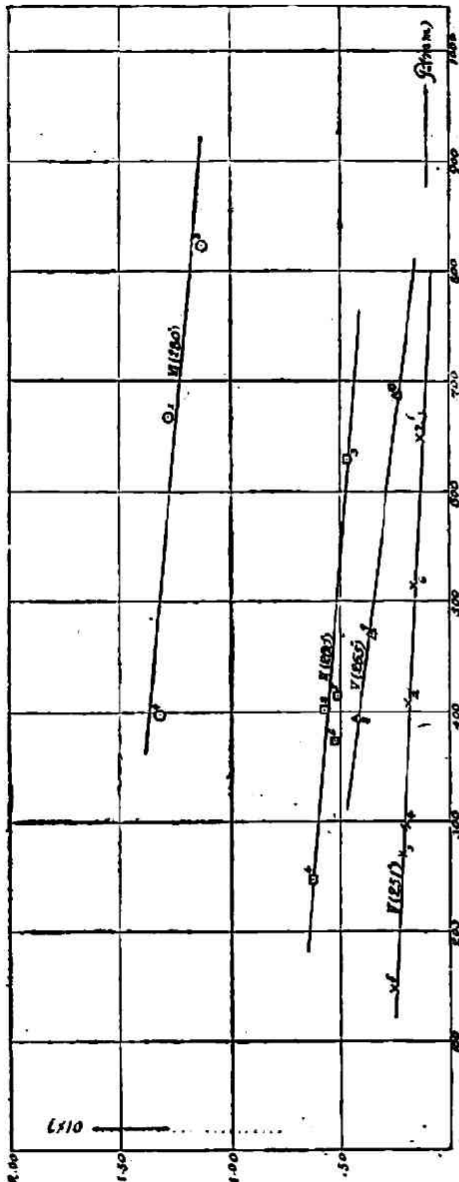
$$v = -\frac{1}{2b_1} k_m + \left(\frac{1}{2b_1} k_{mc} + \frac{1}{2} \beta_c [C_c] S - \frac{1 + \frac{1}{2} b_c' p_0}{2 \left| \frac{1}{2} b_c' - b_c \right|} k_{mc} \right) \dots\dots\dots (13)$$

となる。之れによりて實驗直線は相互に平行し (其のなす角の正切は負) p_0 が大なるほど v 軸上の截片 (intersect) は小なる事が判る、之は實驗と符合する事が上掲の諸圖によりて瞭然である。

(13) により截片 i は次式にて與へられる、

$$i = \left(\frac{1}{2b_1} k_{mc} + \frac{1}{2} \beta_c [C_c] S - \frac{k_{mc}}{2 \left| \frac{1}{2} b_c' - b_c \right|} \right) - \frac{b_c' k_{mc}}{4 \left| \frac{1}{2} b_c' - b_c \right|} p_0 = g - h p_0 \dots\dots\dots (14)$$

第二十一圖 (Cat. II, V, VI)



(14) によりて上掲諸圖より求められる i と p との関係を図示すれば矢張り負傾斜の直線が得られる事が想像される, 第二十一圖は第三十九表を圖示せるものにして吾人の豫想が正しく的中せることが解る, 圖に於て各點に附記せる數字は實驗番號を示すものである。

[2] $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ — p 圖ト p_c トノ關係

(A) 抑制反應

初期反應に於ては抑制反應即ち, (4) 式

$$-\frac{dp}{dt} = S \frac{\beta_1 k_1 p}{1 - \beta_1' p}$$

$$= S \frac{\beta_1 C_1 p}{\frac{1}{\beta_1' p} - p}$$

が適用される。(3) を之れに代入して

$$-\frac{dp}{dt} = S \frac{\beta_1 C_1 p}{1 + \frac{1}{2} \beta_1' p_c + \frac{1}{2} \beta_1' - p} \quad \dots (15)$$

となる, 此の式より CO の同一壓 p に對して p_c が大なる程反應速

(96) (李泰生) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

第三十九表

(Cat. II, V, VI)

| I ₁ (260°) (一報 第十三圖) | | | V (251°) (二報 第一圖) | | |
|------------------------------------|---------------|-------------|----------------------|---------------|-------------|
| Exp. No. | $i \times 10$ | p_0 (mm.) | Exp. No. | $i \times 10$ | p_0 (mm.) |
| 3 | 0.467 | 628.8 | 7 | 0.130 | 610.0 |
| 5 | 0.512 | 414.0 | 6 | 0.153 | 513.4 |
| 6 | 0.524 | 372.8 | 2 | 0.184 | 408.0 |
| 2 | 0.575 | 401.8 | 4 | 0.191 | 298.2 |
| 4 | 0.628 | 246.0 | 3 | 0.203 | 269.2 |
| | | | 5 | 0.225 | 159.4 |

| VI (280°) (一報 第十四圖) | | | V (285°) (二報 第九圖) | | |
|------------------------|-------|-------------|----------------------|---------------|-------------|
| Exp. No. | i | p_0 (mm.) | Exp. No. | $i \times 10$ | p_0 (mm.) |
| 3 | 0.113 | 823.4 | 10 | 0.237 | 687.2 |
| 2 | 0.123 | 667.7 | 9 | 0.356 | 470.0 |
| 4 | 0.132 | 397.4 | 8 | 0.426 | 393.2 |

度の小なるを見る、之は實驗と一致する事實である。(第二及三圖参照)

(B) 一次反應

次に一次反應に對しては (5) 式が適用されるが故に之に (2) を代入して

$$-\frac{dp}{dt} = S\beta_1 k_1 p = S\beta_1 \frac{\alpha_1 b_1}{1 + \frac{1}{2} b_1' p} p \quad \dots\dots\dots (16)$$

となる、之も (15) と同一のことが言へる、故に實驗結果の項に於て反應初期は一次型の進行期間も含むものである。

(C) 分數次反應 (零次反應も含む)

次に反應終期に於ては分數次型即ち (6) 式が適用される、此の時に $b_1' \rightarrow 0$ なる時は

$$-\frac{dp}{dt} = S \frac{\beta_1 k_1 p}{1 + b_1' p} \rightarrow S \frac{\beta_1 \alpha_1 b_1 p}{1 + b_1 p} \quad \dots\dots\dots (17)$$

—(原 報)—

(李泰丰) 還元ニツケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (97)

となるが故に p_0 の如何に係らず CO の同一圧 p に対しては反應速度は等しくなる事が解る、此の事も實驗と一致する事實である。(第二及三圖参照)

尚ほ、 CO_2 が CO の分解に何等の影響もないことは此事實からも明かである、(第一報 117 頁参照)。零次型反應に対しても同様な關係があることは勿論のことにして此の時略一本の水平線上に全部が一致することが第二圖 (A) より見られる。

〔3〕 $x-t$ 圖ト p_0 トノ關係

(A) 抑制反應

反應初期に於ける抑制型の式より次のことが解る。

$$-\frac{dp}{dt} = S \frac{\beta_1 k_1 p}{1 - b_1' p} = S \frac{\beta_1 C_1}{\frac{1}{b_1' p} - 1} \dots\dots\dots (18)$$

此處に於て

$$\frac{1}{b_1' p} = \frac{1 + \frac{1}{2} b_1' p_0}{\left(\frac{1}{2} b_1' - b_1\right) p}$$

である、今初壓が可成大にして $1 \ll \frac{1}{2} b_1' p_0$ の條件が満足されるならば

$$\frac{1}{b_1' p} \approx \frac{\frac{1}{2} b_1' p_0}{\left(\frac{1}{2} b_1' - b_1\right) p}$$

となる。反應初期に於ては $p_0 \approx p$ なるが故に (18) は

$$-\frac{dp}{dt} = S \frac{\beta_1 C_1}{\frac{1}{2} b_1' p_0 - 1} \approx S \frac{\beta_1 C_1}{\frac{1}{2} b_1' - 1} = \frac{S \beta_1 C_1}{C_1' - 1} \dots\dots\dots (19)$$

となりて反應速度は略々零次反應の性質をおびて来る、故に p_0 の如何に係らず反應速度は略々等しく従つて $x-t$ 曲線は一致する様になる、しかし之は $p_0 \approx p$ な

(93) (李泰丰) 還元ニツケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

る範圍を越へては成立しない。(19) に

$$\frac{p_0}{p} = e^{k_m t} \dots \dots \dots (20)$$

なる關係を入れると

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{S\beta_1 C_1}{C_1' e^{k_m t} - 1} \dots \dots \dots (21)$$

となりて、此處に $-\frac{dp}{dt}$ と t の函数關係を得る、抑制反應に於て p_0 は漸次減少するものにして、然も同一時間 t に對して初壓 p_0 の大なる程 k_m が小なるものなれば、初期反應速度は一般には p_0 が大なるに従つて大になる傾向があるものである（これは第四圖に現はれて居る）。故に反應初期に於ける反應進行型式は(19)によりて零次型的性質を保持しつつ(21)によりて抑制型の進行をなすものと思はれる。

(B) 一 次 反 應

(16) に於て若しも $1 \ll \frac{1}{2} b_1' p$ が満足されるならば此の期間の反應速度は

$$-\frac{dp}{dt} = S\beta_1 \frac{\frac{1}{2} b_1 p}{\frac{1}{2} b_1' p_0}$$

となる、之に (20) を代入すると

$$-\frac{dp}{dt} = 2S\beta_1 \beta_1' \frac{b_1}{b_1'} e^{-k_m t} \dots \dots \dots (22)$$

1) $\therefore \frac{p_0}{p} = \frac{p_0}{2p_0 - p_0}$ にして
 $\frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p} = \frac{1}{t} \ln 2 \frac{p_0}{p_0 - p_0} = k_m$ であるからである。

2) 第一——六表参照、又理論的にも斯くの如くなる、即ち $k_m = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p} = -\frac{1}{t} \ln \frac{p}{p_0}$
 $\frac{p_0}{p_0 - 2x} = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - \frac{2x}{p_0}}$ に於て x は (19) により p_0 の如何に係らず同一 t に對し

ては略々等しきが故に p_0 が大なるほど k_m は小となる。

(李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (99)

となる、此處に於て k_m は恒數なるが故に反應速度は初壓には無關係にして同一時間 t に於ては同一の速度を有する、即ち $x-t$ 圖を畫けば全部同一曲線上に一致する譯である。(第四及五圖参照)

(c) 分數次反應

$$(17) \text{ より } \quad -\frac{dp}{dt} = S \frac{\beta_1 x_1 b_1}{\frac{1}{p} + b_1} \dots\dots\dots (23)$$

を得る、之れによりて p の大なる程、此期間の反應速度は大なることが判る。此の事は第四圖及第五圖によりて一目瞭然である。

以上 (A) (B) 及 (C) 項に述べたることを此處に纏めて見ると $x-t$ 曲線は其の初壓 p の如何によりて次の如く變化するのである。即ち、(a), 反應初期に於ては (19) によりて p の如何に係らず同一直線に一致し ((21) により之に違背せんとする傾向はあるが) (b), 反應中間期 (一次型期) に於ては (22) によりて之れ又同一曲線に一致し (c), 反應終期に於ては CO の壓力 p の大なる程、上に並ぶものである。之れは實驗事實と全く一致するところのものにして上掲兩圖及前報第十一圖によりて明かである。

〔4〕 $1/\frac{\Delta p}{\Delta t} - 1/p$ 圖と p の關係

(A) 抑制反應

$$-\frac{dp}{dt} = S \frac{\beta_1 k_1 p}{1 - \beta_1' x_1 p}$$

に於て $-\frac{dp}{dt}$ の代りに其絶對値をとり其逆數を求めると、

$$\left| \frac{1}{\frac{dp}{dt}} \right| = \frac{1}{S \beta_1 k_1 p} - \frac{\beta_1' x_1}{S \beta_1 k_1} = \frac{1}{S \beta_1 k_1 p} - \frac{1}{S \beta_1 C_1} \dots\dots\dots (24)$$

となる。之れにより $\left| \frac{1}{\frac{dp}{dt}} \right|$ と $1/p$ を圖示すれば正傾斜にして負截片を持つ直線が與へられる事が解る。

(100) (李泰圭) 還元ニツケル存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

(B) 一 次 反 應

$$-\frac{dp}{dt} = S\beta_1 k_1 p$$

に於ては

$$\left| \frac{1}{p} \frac{dp}{dt} \right| = -\frac{1}{S\beta_1 k_1 p} \dots \dots \dots (25)$$

なるが故に之は原點を通る正傾斜の直線を與へる。

(C) 分 數 次 反 應

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{S\beta_1 k_1 b_1 p}{1 + b_1 p}$$

に於ては

$$\left| \frac{1}{p} \frac{dp}{dt} \right| = \frac{1}{S\beta_1 k_1 b_1 p} + \frac{1}{S\beta_1 k_1} \dots \dots \dots (26)$$

なるが故に之は正傾斜及正截片を與へる直線である。

第六圖は之等の關係が保たれるや否やを見る爲に圖示せるものである。

之等の場合の積分式に就いては、既に凡ての要求條件が滿される事を見た。故に之等の場合に就いても然るべきであらう事は想像するに足る。實際に $\left| \frac{1}{p} \frac{dp}{dt} \right|$ と $1/p$ との間には之等の傾向のある事を認めたのである。然しながら、此の關係を圖示したる目的は斯る傾向の認知にあるのではなくて寧ろ、反應終期に於ける關係の闡明にあつたのである。

吾人は曩に $v-k_m$ 圖に於て終期反應に於ける直線が相互に並行するは其の部に於ける v, k_m 値を初壓 p_0 より計算したことに起因するとしたのである。果して然らば p_0 より計算しない。(26) 式を圖示した時に要求條件、即ち、全部が一直線に並ぶことが満足するか否かは吾人の意見を確める點に於て重要な意義を有するものである。第六圖によりて誤差範囲内に於てよく一直線上に全部が並ぶことが解る。

〔5〕 温度の影響

各段の反応速度式に含まれて居る b_1 及 b_1' , $b_1'^*$, k_1 等は温度の函数である。

即ち,
$$b_1 = \frac{\alpha_1}{v_1}$$

にして v_1 は蒸発速度なれば Boltzmann の法則によりて

$$v_1 = k_1' e^{-\frac{w_1}{RT}}$$

にて與へらる。

$$\therefore b_1 = \frac{\alpha_1}{k_1'} e^{\frac{w_1}{RT}} = A_1 e^{\frac{w_1}{RT}}$$

となる。

故に $b_1'^*$ 及 k_1 等は (3) 及 (2) によりて次の如く與へらる。

$$b_1'^* = \frac{\frac{1}{2} b_1' - b_1}{1 + \frac{1}{2} b_1' p_0} = \frac{\frac{1}{2} A_1' e^{\frac{w_1'}{RT}} - A_1 e^{\frac{w_1}{RT}}}{1 + \frac{1}{2} A_1' e^{\frac{w_1'}{RT}} p_0} = f_1(T, p_0) \dots (27)$$

$$k_1 = \frac{\frac{w_1 k_1}{1 + \frac{1}{2} b_1' p}}{\frac{w_1 A_1 e^{\frac{w_1}{RT}}}{1 + \frac{1}{2} A_1' e^{\frac{w_1'}{RT}} p_0}} = f_2(T, p_0) \dots (28)$$

之を各段の反應式 (4'), (5'), (6') 及 (7') に代入すると

$$\begin{aligned} \text{抑制反應} \quad v &= \frac{1}{2f_1(T, p_0)} k_m - \frac{1}{2f_1(T, p_0)} S \beta_1 f_2(T, p_0) \\ &= \frac{1}{2f_1(T, p_0)} k_m - \frac{1}{2} \beta_1 S A_1 \frac{e^{\frac{w_1}{RT}}}{\frac{1}{2} A_1' e^{\frac{w_1'}{RT}} - A_1 e^{\frac{w_1}{RT}}} \dots (29) \end{aligned}$$

一次反應

$$k_m = S \beta_1 k_1 = S \beta_1 \frac{\frac{w_1 A_1 e^{\frac{w_1}{RT}}}{1 + \frac{1}{2} A_1' e^{\frac{w_1'}{RT}} p_0}}{\dots} \dots (30)$$

1) Schwab. Ergeb. Exakt. Natwiss. 7 289 (1928) 参照

(102) (李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

分數次反應

 $k_1' \neq 0$ なる時には

$$v = \frac{-1}{2A_1 e^{\frac{w_1}{RT}}} k_m + \frac{1}{2} \beta_1 \beta_2 S \dots \dots \dots (31)$$

零次反應

$$v = \frac{1}{2} S \beta_1 \beta_2 \frac{A_1 e^{\frac{w_1}{RT}}}{\left[\frac{1}{2} A_1' e^{\frac{w_1'}{RT}} - A_1 e^{\frac{w_1}{RT}} \right]}$$

今、 $k_1' = 0$ なる時には

$$v = \frac{1}{2} S \beta_1 \beta_2 \dots \dots \dots (32)$$

を得る、今各段反應に就て、果して (29) (30) (31) 及 (32) 等の關係が存在するや否やを考へて見よう。

(A) 零 次 反 應

(32) の右邊に於て温度の函數なる因子は β_2 のみで有る。然るに β_2 は温度の上昇によりて大になるものなれば、之れによりて $x-t$ 圖及 $v-k_m$ 圖が夫々第七及八圖の如くなる事が解る。

(B) 分 數 次 反 應

(31) によりて p_0 の如何に係らず T を大にする事によりて $v-k_m$ 直線の傾斜が急になる事及 v 軸上の截片が大になる事が要求される、之は實驗と一致する事にして第九圖及第十圖によりて明白である。(尙ほ第二十一圖に於ける V(251°)

-
- 1) 實際に實驗値より得たる $T \ln v$ と T とを圖示すれば普通の場合の反應速度恒數と温度との關係に於けるが如く直線的關係を與へる。此の直線の傾角より活性化熱が計算されるが此れが詳細なる報告は此れを次報に譲らうと思う。
- 2) 實際に於ては此の期間に於ける v, k_m は p_0 より計算したるが故に v 軸上の截片と温度、及 p_0 の關係は (13) によりて支配される。故に此處に述べたることは p_0 の或る極限内に於てのみ成立する。

及 V (265°) の兩直線を比較参照)

(C) 一 次 反 應

(30) に於て若しも $1 \leq \frac{1}{2} b_1' p_0$ なる關係が満足されるならば

$$k_m = S \beta_1 \frac{A_1 e^{\frac{W_1}{RT}}}{\frac{1}{2} A_1' e^{\frac{W_1'}{RT}} p_0} = 2S \beta_1 \frac{A_1}{A_1' p_0} e^{\frac{W_1 - W_1'}{RT}} \dots \dots \dots (33)$$

となる。

此處に於て $W_1 - W_1' < 0$ なるが故に T を大にすれば $e^{\frac{W_1 - W_1'}{RT}}$ は大になり、又 β_1 も同時に大になる故に k_m は温度の上昇によりて大なる値をとる様になる、之れも第十圖によりて明かである。

(D) 抑 制 反 應

(29) により $v-k_m$ 直線のなす傾角は温度 T 及 p_0 の函數である、故に此型につき温度の影響を調べるためには同一の p_0 に對して之れを見なければならぬ。此の場合に若しも $1 \leq \frac{1}{2} b_1' p_0$ なる關係が満足されるならば (27) より、

$$b_1'^* = 1 - \frac{2A_1}{A_1' p_0} e^{\frac{W_1 - W_1'}{RT}} \dots \dots \dots (34)$$

にして $W_1 < W_1'$ なるが故に $b_1'^*$ は温度の上昇によりて小となる、故に同一 p_0 に對して傾角は温度の上昇によりて大となる、又、 v 軸上の截片は (29) により

$$\frac{1}{2} \beta_1 S \frac{A_1 e^{\frac{W_1}{RT}}}{\frac{1}{2} A_1' e^{\frac{W_1'}{RT}} - A_1 e^{\frac{W_1}{RT}}} = \frac{1}{2} \beta_1 S \frac{1}{\frac{1}{2} \frac{A_1'}{A_1} e^{\frac{W_1' - W_1}{RT}} - 1} \dots \dots \dots (35)$$

- 1) 一次反應の條件は $\frac{1}{2} b_1' = b_1$ 又は $b_1' > b_1$ である。然るに $b_1' = A_1' e^{\frac{W_1'}{RT}}$, $b_1 = A_1 e^{\frac{W_1}{RT}}$ なるが故に $W_1' > W_1$ である。

(104) (李泰生) 還元ニツケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

此處に於て分母は温度の上昇によりて小となり、又 k_i は大となるが故に此の截片の絶対値は大となる。

之等の傾向は第一圖及第九圖の抑制型直線について確に存在すれども温度の差小なること、比較條件に適したる測定結果の小なることにより之れが詳細なる報告は之を次報に譲らうと思ふ。

〔6〕 毒作用と熱處理

上述のことによりて如何に理論と實驗とがよく一致するかが解る。故に此の反應の階段的進行は確に異種活性中心の存在によるものであつて此れは既に第一報に於て實驗的に證明し得た事實である。果して然りとすれば毒作用或は熱處理によりて此等活性中心の一部を階段的に破壊する時には如何なる現象が起るだらうか。反應速度式(1)は此れを展開することによつて次式を得る。

$$-\frac{dp}{dt} = S \left[\frac{\beta_1 k_1 p}{1 - b_1' p} + \dots + \frac{\beta_i k_i p}{1 - b_i' p} + \dots + \frac{\beta_m k_m p}{1 - b_m' p} \right]$$

此處に於て $b_i' = 0$ にして且つ $b_m' = b_m$ なる時は上式は

$$-\frac{dp}{dt} = S \left[\frac{\beta_1 k_1 p}{1 - b_1' p} + \dots + \beta_i k_i p + \dots + \frac{\beta_m k_m p}{1 + b_m p} \right] \dots \dots (36)$$

となる。即ち此處に於て全體の活性中心は1種類(抑制型) i 種類(一次型) m 種類(分數次型)に分けて考へて居る。先づ輕き毒作用或は熱處理によりて1なる活性中心のみを殺すことが出来た時には $\beta_1 = 0$ となりて

$$-\frac{dp}{dt} = S \left[\beta_i k_i p + \dots + \frac{\beta_m k_m p}{1 + b_m p} \right] \dots \dots (37)$$

となり、抑制反應は消滅し反應初期より一次反應的に進行する。若しも i 種類の活性中心までも殺すことが出来た時には $\beta_i = 0$ となりて

$$-\frac{dp}{dt} = S \left[\frac{\beta_m k_m p}{1 + b_m p} \right] \dots \dots (38)$$

となり、一次反應も消滅して反應初期より分數次反應的に進行することが解る。

(李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (105)

此等のことは實驗によつて證明されたることは第十二及十四圖によりて自明である。即ち第十二及十四圖に於ける II*Exp.1' 及 Exp.7 は (37) に相當するものにして第十二圖に於ける V. Exp.11, III. Exp.9, III.* Exp.1' 等は (38) に相當するものである。此處に於て III. Exp.9 が被毒後も III*. Exp. 1' と平行するは此の時の毒作用が活性中心の量を減じたるもので其の質を變じたるものでないことを意味するものであつて、此れは III. Exp. 9 が反應初期より分數次的に進行することから明かである。

吾人は曩に反應生成物なる原子狀炭素 $C_{atom.}$ が一種の毒作用をなすことを見たのである。(前報 115 頁)。故に觸媒が此れによりて被毒されたものについての實驗結果が如何になるべきであらうかは頗る興味深き問題である。第十六圖の實驗は此の目的のために行はれたるものであつて Exp. 4', Exp. 5' 等が反應初期より分數次 (零次反應を含む) 反應的に進行するを見る。

此れは正しく理論の要求する所のものであつて此の時 Exp. 4' 及 Exp. 5' の觸媒状態は丁度 $C_{atom.}$ によりて 1 及 i 種類の活性中心を被毒したるものであるからである。(次節参照)

〔7〕 $(Ni-C) \rightleftharpoons Ni_{act.} + C_{atom.}$ に就て

前報に於て此の平衡を假定した理由は Exp. 2 以下の各實驗の反應初期に於ける抑制反應を説明するためにあつた。即ち反應終結後に於て $(Ni-C)$ は此の平衡によりて活性度を回復するものとして各實驗の反應初期に於ける抑制反應と觸媒の活性度の不變性をよく説明したのである。(前報 116 頁細字の項参照)。

然らば果して斯る平衡は存在し得るものであらうか。

(A) 觸媒の活性度の大きな場合

觸媒の活性度が非常に大なる時には CO の分解によりて供給される $C_{atom.}$ の量が大きながために反應進行中に於ては上の平衡によりて 1 及 i 種類の活性中心は全部被毒して仕舞ふ。故に其の活性度は反應終結後に於て漸く回復せられるも

(106) (李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

1) のである。第十五圖に示せる實驗結果は正しく此の事實を示すものであつて決して實驗後に於ける操作即ち反應生成物 CO_2 を眞空に引く等のごとによりて活性度が回復されるものでないことを示すものである。又此の實驗事實も CO_2 が此の反應進行に無關係なることの一の證明となることを示して居る。(前報 117 頁参照)。第十六圖に於ける實驗結果は反應進行中に於ては活性度を回復し得られないことを證明するものであつて、Exp. 4' 及 Exp. 5' 等の測定に用ひた觸媒の状態は丁度 1 及 7 種類の活性中心の被毒されたものである。(實驗結果 [4] B の操作條件参照)

(B) 觸媒の活性度の小なる場合

然しながら觸媒の活性度が非常に少であつて C_{atom} の供給速度が (Ni-C) の分解速度よりも小なる場合には如何になるであらうか。此の時には反應進行中に於ても活性度が回復されるべきであらうことが想像される。第十七圖に示せる實驗結果は實に此のことによつて生ずるものである。何んとなれば此の時に Cat. IV の活性度は非常に弱く、反應終期に於て反應速度の増加があるからである。然しながら溫度を高めて反應速度を大にする時にはもはや斯る事實は有り得ない譯である。Exp. 7 (289°) に於て斯る現象の現れないのは實に此の豫想の眞なることを示して餘りがある。

Exp. 7 の終期に於て表れる一次反應は

$$-\frac{dp}{dt} = S \frac{b_1 a_1 b_1 p}{1 + b_1 p}$$

に於て b_1 及 p が極めて小にして $1 \gg b_1 p$ なる條件が満足されるからである。此の條件は此の場合に於てのみ満足されるのであつてそれは b_1 の値が Exp. 3, 4, 5, 6 等のそれよりも小にして然も此の場合に被毒中心の回復は起らないからである。

-
- 1) 此の時生ずる C_{atom} は $C_{\text{atom}} \rightleftharpoons [\text{C}]$ によりて此の平衡系より消失するものである。故に (Ni-C) は此等の平衡に達するまで分解して被毒活性中心の活性度を回復するものである。故に於て $[\text{C}]$ は結晶狀炭素を示す。

(李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (107.)

(C) CO の壓力の小さな場合

觸媒の活性度が大であつても CO の壓力の小さな場合は反應速度は小なるが故に斯る場合に於ても被毒中心の回復があり得る譯である。第十四圖に於て反應終期に於て現れる抑制型直線は斯くして現れたものである。何んとなれば此の時に觸媒の活性度は非常に大であるけれども反應速度は非常に少である (第十三圖参照) から被毒中心の回復が起り得るからである。斯くして此の抑制型直線が現れるのである。第十四圖に於て Exp. 2. 及 Exp. 5 に於ては此れが現れるが十分に熱處理したる觸媒について測定せる Exp. 7 に此れが現れないことは此れが眞なるを證明するものである。何んとなれば Exp. 7 に於ては回復されるべき活性中心が全部熱處理によりて破壊されて居るからである。

第十九圖に示せる場合も矢張被毒中心の低壓に於ける回復によつてよく説明せらる。此の場合に此測定は Exp. 1 或はそれに類せるものであつて非常に強き觸媒について測定したるものであるから抑制反應又は一次反應の終結する時には CO の壓力は極く小となり被毒中心の回復が可能であるからである。故に反應は一見抑制反應のみが表れて居る様に見える。即ち此の場合は第十四圖に於ける一次及分數次反應或は分數次反應の省略されたるものであつて之のことは第十九圖の III*, Exp. 2 及 I. Exp. 1 より見られることである。

上の諸事實より $(\text{Ni}-\text{C}) \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{C}_{\text{atom}}$ なる平衡は確に存在するものと見ることが出来る。そして此のことより C_{atom} は二元氣體原子の如く作用するものであることも解る。(前報 116 頁参照)。

尚ほ以上のことによりて如何なる場合でも吾人の理論によりてよく説明せらるることが解る。實際に於て此等の種々の場合即ち四段或は三段的に進行する一般の場合、反應初期より一次或は分數次的に進行する場合、抑制型反應のみ現れる場

- 1) 此の測定に於て接條壓力計の速度は非常に大にしてより微少なる壓力の變化を測定し得た。
- 2) III*, Exp. 2 及 III*, Exp. 4 の操作條件参照 (前報 96 頁, 112 頁)。

(108) (李泰華) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

合、反應終期に至りて更に抑制型若くは一次反應の現れる場合、分数次型 $v=k_0$ 直線が正傾斜をなす場合 (第十八圖) 等が錯然として現れることは吾人の理論の確立する前に於ては甚しく吾人を當惑せしめた事實であつた。然しながら理論の確立するに及んで此等の事實は吾人の理論に確固たる根底を與えるものであることが解つたのである。

III 結 論

上述の實驗結果並に其の理論的考察によりて如何に實驗と理論とがよく一致するかを解る。故に吾人の階段反應は確に異種活性中心の存在によつて生ずるものであつて毒作用及熱處理による研究結果は此れを實驗的に確證するものである。觸媒表面の不均一性は Tylor 一派の吸着作用の研究の並びに堀場、李の反應動力學的研究によつて明にされたるものと云つて宜しい。故に斯る表面に於て反應が行れる時にそれが吾人の場合に於けるが如く一般に階段的に進行すべきであらうことは想像するに足る。吾人は此れを以て不均一系觸媒反應の通性と結論するものである。而して此れが從來のものに現れないのは其の測定條件が餘りに偏頗であることによるものであると思う。即ち測定壓力、溫度、及觸媒の活性度が餘りに極限的であつて此の階段の或一部分のみを測定して居つたことによる。例へば普通行れて居る様に、鐵條觸媒を用ひ餘に低き壓力と高き溫度に於て行へる實驗が即ちそれであつて、P₁ 及 W による NH₃ の分解は其のもつとも興味深き一例である。故に適當な反應に適當な條件を應用することによつて如何なる反應と雖も吾人に於けるが如く階段的に進行せしめることが可能であらうと信ずる。

1) 前報 73 頁の脚註 1), 74 頁脚註 1), 2), 3) 參照

2) 堀場、李、前報 參照; 李、本報文 參照

3) Hinshelwood and Burk, J. Chem. Soc., 127, 1105 (1925), Schwab, Z. phys. Chem., 128, 161 (1927), Schwab u. Schmidt, Z. phys. Chem., B 3, 337 (1929), Z. Elektrochem., 35, 605 (1929).

IV 摘 要

(1) 前報と同様なる方法で壓力、溫度、觸媒の活性度、及び操作條件を變へて反應速度を測定した。

(2) 此等の結果につき (i) $v-k_m$ 圖, (ii) $\frac{\Delta p}{\Delta t}-p$ 圖, (iii) $x-t$ 圖, (iii) $1/\frac{\Delta p}{\Delta t}-1/p$ 圖等を書いた。

(3) 此等圖の上記條件の變化による變化を理論的に考察し、理論と實驗との間に完全なる一致を認めた。

(4) 毒作用及熱處理によりて吾人の階段反應は異種活性中心の存在によるものであることを確證した。

(5) $(\text{Ni}-\text{C}) \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{C}$ なる平衡の存在を確證し $\text{C}_{atom.}$ の二元氣體原子的存在を認めた。

(6) 如何なる特殊の場合と雖もよく吾人の理論によりて説明せらるることを認めた。

(7) 斯る階段反應は不均一系觸媒反應の通性であることを結論した。

終に臨み終始御懇篤なる御指導を賜りたる堀場先生に厚き感謝の意を表します。

尙ほ本研究の研究費の一部は東照宮三百年祭記念會より與へられたるものを以てした。茲に感謝の意を表す。

一九三一年四月十四日

京都帝國大學化學研究所堀場研究室にて